Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. v. FICKER
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE · A. KUHN
M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL · H. REIN

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

40. JAHRGANG **HEFT 7 (ERSTES APRILHEFT)** **1953**

INHALT:

Seite

AUFSÄTZE.

Über den photochemischen Primärakt und die anschließende erste Dunkelreaktion der Photosynthese. Von G. O. SCHENCK 205

Die Erregung des Sehnerven als eine der Photosynthese in den Pflanzen analoge photochemische Umkehr der Atmung. (Vitamin A und β-Carotin als Photosensibilisatoren.) Von G. O. SCHENCK 212

Die lebensmittelchemische Wissenschaft, ihre Aufgaben und Erfolge. Von W. DIEMAIR 213

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die magnetische Feldstärke in Sonnenflecken. Von G. THIESSEN 218

Eine neue Methode zur Bestimmung von partiellen thermischen Akkommodationskoeffizienten. Von K. SCHÄFER und K. H. RIGGERT 219

BITTERSCHE Streifen bei 3%igen Eisen-Silizium-Legierungen. Von G. SOMMERKORN 219

Optische Isomerie durch Molekeldeformation. (II. Mitteilung.) Von W. THEILACKER und F. BAXMANN 220

Organozinnverbindungen des Indens und des Fluorens. Von H. ZIMMER und H.-W. SPARMANN 220

Gleichgewicht und Bildungswärme der Einschlußverbindung aus β-Dextrin und Kristallviolett in wäßriger Lösung. Von W. BROSER und W. LAUTSCH 220

Über eine neue Färbemethode zum Nachweis von Aminosäuren, Peptiden und Eiweißkörpern auf Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen. Von F. REINDEL und W. HOPPE 221

Ring-Papierchromatographie mit Pufferlösungen und Lösungsvermittlern als stationäre Phase. Von H. BROCKMANN und P. PATT 221

Papierchromatographische Trennung der Actinomycine. Von H. BROCKMANN und H. GRÖNE 222

Der Aminosäuregehalt der Actinomycine. Von H. BROCKMANN, G. BOHNSACK und H. GRÖNE 223

Zur Kenntnis des Actinomycins X. Von H. BROCKMANN, H. LINGE und H. GRÖNE 224

Non-enzymatic transamination reaction between α-amino acids and ketoacids. Von K. V. GIRI and G. D. KALYANKAR . . 224

Die Synthese der Bios-Wuchsstoffe in verschiedenen Spektralbereichen. Von U. RUGE 225

Über neue Inhaltsstoffe von Crataegus oxyacantha. 1. Über das Vorkommen von Sorbit. Von R. NEU. 2. Über die Isolierung von Hyperosid. Von U. FIEDLER 226

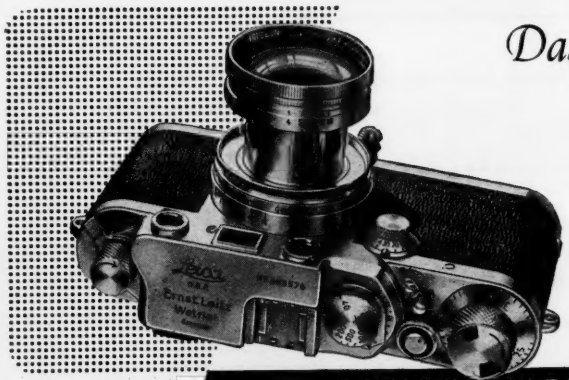
Eucoccidium dinophili n.g.n.sp. und das System der Coccidien. Von K. G. GRELL 227

Variationsstudien nach anthropologischer Methode an der Handschrift. Von F. KEITER 227

Beitrag zur Frage der Beeinflussung der Cancerogenese durch das Nervensystem. Von A. GRAFFI und P. SCHÄFER . . . 228

Ein Kunstgriff zur episkopischen Projektion des schlagenden tierischen Herzens. Von E. WÖHLISCH 228

Berichtigung 228



Das Leica-System

wurde zum Weltbegriff für photographische Vielseitigkeit und technische Präzision. Zahlreiche Kombinationen der LEICA mit ihren Zusatzgeräten ermöglichen dem Wissenschaftler, dem Techniker und vielen beruflich Arbeitenden die systematische Anwendung der LEICA-Photographie auf ihrem Spezialgebiet.

Aber auch der anspruchsvolle Amateur findet im vielseitig anwendbaren LEICA-System eine Fülle von Möglichkeiten und alle Voraussetzungen zu höchsten Leistungen, weil er sich seine Ausrüstung nach und nach aufbauen kann.

Über das LEICA-System unterrichten die LEITZ-Druckschriften. Jedes gute Photogeschäft wird Sie gern beraten und Ihnen die besonderen Vorzüge des LEICA-Systems praktisch erläutern.

ERNST LEITZ · GMBH · WETZLAR

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau". Begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, (seit 1948) Organ der Max-Planck-Gesellschaft.

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20 %. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11,25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 249251) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Vertriebs-Vertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London, N.W. 1

Springer-Verlag

Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zeitschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Theaterplatz 10, Fernsprecher 3371.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Kleines Lehrbuch der Physik ohne Anwendung höherer Mathematik

Von **Wilhelm H. Westphal**, Honorarprofessor an der Technischen Universität Berlin. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 283 Abbildungen. VIII, 263 Seiten. 1953. Ganzleinen DM 12.60

Inhaltsverzeichnis: **Einleitung. — I. Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper:** Bewegungslehre. Kraft. Bewegungsgröße. Arbeit und Energie. Kreisbewegung. Kräftepaare. Schwingungen. Die Gravitation. — **II. Mechanik der Stoffe:** Aufbau und allgemeine mechanische Eigenschaften der Stoffe. Mechanik ruhender Flüssigkeiten und Gase. Mechanik strömender Flüssigkeiten und Gase. Elastische Wellen und Schwingungen. — **III. Wärmelehre:** Wesen der Wärme. Temperatur. Wärmemenge. Änderungen des Aggregatzustandes. — Wärme und Arbeit. — **IV. Elektrostatik.** Elektrische Ströme: Elektrostatik. Elektrische Ströme in festen und flüssigen Leitern. Elektrische Ströme in Gasen. — **V. Magnetismus und Elektrodynamik:** Magnete. Magnetische Felder. Elektromagnetische Wechselwirkungen. Die magnetischen Eigenschaften der Stoffe. Wechselstrom. Elektrische Schwingungen und Wellen. — **VI. Die Lehre vom Licht und allgemeine Strahlungslehre:** Allgemeines. Strahlenoptik. Wellenoptik. Das gesamte elektromagnetische Spektrum. Quantenoptik. Materiewellen. — **VII. Die Atome:** Die Atomhülle. Die Atomkerne. — **Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

40. Jahrgang Heft 7 (Erstes Aprilheft) 1953

Über den photochemischen Primärakt und die anschließende erste Dunkelreaktion der Photosynthese.

Von G. O. SCHENCK, Göttingen.

A. Die Aufgabe: Untersuchung der Kohlensäureassimilation vom photochemischen Primärakt her.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzen steht die noch ungelöste Frage: Wie wird die absorbierte Quantenenergie umgeformt und zum endothermen Aufbau organischer Substanz aus Kohlendioxyd und Wasser verwandt?

In der Summe der zur Assimilation der Kohlensäure gehörigen Einzelvorgänge ist zu unterscheiden zwischen den nicht unmittelbar durch Licht bewirkten *Dunkelreaktionen* und dem *photochemischen Primärakt*, worunter die unmittelbar oder am wenigsten mittelbar durch den Absorptionsakt bewirkte Neubildung energiereicher, zu Dunkelreaktionen bereiter Substanzen zu verstehen ist.

Über diesen Primärakt sind zahlreiche, einander widersprechende Hypothesen geäußert worden, über deren Bewertung keine Einigkeit besteht.

Es genügt hier, auf zusammenfassende Arbeiten der letzten Zeit zu verweisen [*1*]. Einerseits wird die Funktion des Chlorophylls in einer Übertragung von Anregungsenergie auf geeignete Energieempfänger gesehen, die hierdurch chemisch reaktionsbereit werden. Andererseits wird eine direkte photochemische Reaktion des Chlorophylls vermutet, das schließlich wieder regeneriert wird; auch hier werden zahlreiche Möglichkeiten diskutiert. Nebeneinander existieren für die Reduktion einer CO_2-Molekel auf die Kohlenhydratstufe Formulierungen mit 4, 6, 8 und 12 Lichtquanten. Die Mannigfaltigkeit der Hypothesen kommt in der kritischen Zusammenstellung von E. I. RABINOWITCH [*1a*], [*1b*] besonders zum Ausdruck. Sie wird noch vermehrt durch den rätselhaften Kreisprozeß der Energie, den O. WARBURG und D. BURK [*2*] aus ihren neuesten Versuchsergebnissen postuliert haben.

Die widerspruchsvolle Situation wird verständlich, wenn man sich darüber klar wird, wie wenig bis heute über die Chemie organischer Lichtreaktionen bekannt ist. Welche chemischen Veränderungen geschehen, wenn eine Doppelbindung oder ein System konjugierter Doppelbindungen durch Absorption eines Lichtquants reaktionsbereit wird? Was ist eine photosensibilisierte Reaktion?

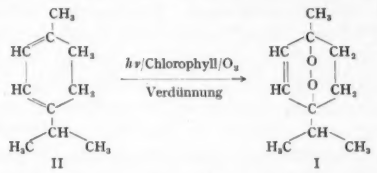
Bekanntlich können durch Chlorophyll, Eosin und andere fluoreszierende Farbstoffe geeignete Akzeptoren A und O_2 photochemisch miteinander vereinigt werden [*3*]. Gelingt es, das übergeordnete Prinzip solcher Sensibilisatorwirkungen zu finden, so wird man möglicherweise Rückschlüsse auch auf den Primärakt der Photosynthese ziehen können. Dies gilt vor allem, wenn man ein *triviales photochemisches Postulat zugrunde legt, wonach bei gleichen Molekeln einem gleichen Absorptionsakt ein gleicher photochemischer Primärakt entsprechen muß.*

B. Aufklärung der durch Chlorophyll und andere Farbstoffe photosensibilisierten Reaktionen mit O_2 als Schlüssel zu Primärakt und erster Dunkelreaktion der Photosynthese.

1. Die durch Chlorophyll sensibilisierte Photosynthese des Askaridols.

Die für meine Untersuchungen wichtige direkte Beziehung zur Leistung des Chlorophylls in der Pflanze fand ich in der Hypothese von der unter Mitwirkung des Chlorophylls erfolgenden Photobiosynthese des Askaridols.

Das im ätherischen Öl von Chenopodium anthelminticum vorkommende Askaridol ist nach O. WALLACH [*4*] und anderen das 1.4-Peroxido-p-menthen-(2) (I). Als organisches Peroxyd nimmt es unter allen bisher bekannten Naturstoffen eine einzigartige Sonderstellung ein. Für seine Bildung in der Pflanze nahm HOGSTAD [*5*] ohne experimentelle Stütze eine enzymatische Anlagerung von H_2O_2 an p-Cymol an. Viel wahrscheinlicher schien jedoch eine der DIELS-ALDER-Reaktion formal analoge Anlagerung von O_2 an α-Terpinen (II). Indessen führte die direkte Vereinigung von O_2 und α-Terpinen in vitro nach K. BODENDORF [*6*] nur zu polymeren Peroxyden. Belichten von α-Terpinen unter O_2 in Gegenwart von Eosin (als Methylester) lieferte in eigenen Versuchen ebenfalls kein Askaridol.



Überlegungen hinsichtlich der Entstehung des Askaridols in der Pflanze führten mich zu der Vermutung,

1. die Anlagerung von O_2 an α-Terpinen zu Askaridol erfolge im Lichte der Sonne unter der photosensibilisierenden Wirkung des Chlorophylls,

2. das Terpinen liege während der Reaktion in einer solchen Verdünnung vor, daß die Bildung des Askaridols gegenüber der polymerisierenden Autoxydation stark in den Vordergrund tritt.

Auf Grund dieser Hypothese gelang es, die gedachte natürliche Bildungsweise des Askaridols in vitro nachzuahmen und zugleich erstmalig Askaridol auf synthetischem Wege zu erhalten [*7*]. 0,5 bis 1%ige alkoholische Lösungen von Terpinen nehmen bei Belichtung in Gegenwart von Photosensibilisatoren wie Chlorophyll, Eosin, Eosinmethylester, Fluoreszein, Erythrosin, Methylenblau, Methylenviolett usw. O_2 auf, wobei Askaridol gebildet wird.

An Stelle definierter Farbstoffe oder Chlorophyllpräparate können auch frische Blätter der α-Terpinenlösung zugefügt werden [*8*]. Zum Beispiel übergießt man in einem gläsernen 10 Liter-Rundkolben 100 g Brennessel- oder Spinatblätter ohne jede Vorbehandlung mit 5 Liter einer 1%igen Lösung von α-Terpinen in Äthanol und stellt die Flüssigkeit, die sich bald grün färbt, unter Sauerstoff in die Sonne. Im Sommer können so in 2 bis 3 Tagen leicht 10 g und mehr Askaridol erhalten werden. *Diese erste Synthese eines Naturstoffes mittels Chlorophyll und Sonnenlicht zeigt zugleich,* daß in den Blättern Inhibitoren photosensibilisierter Reaktionen mit O_2 offenbar keine wesentliche Rolle spielen.

Da ich annahm, daß die Chlorophylle der normalen Photosynthese in den Pflanzen und der Photobiosynthese des Askaridols einander gleichzusetzen seien, hoffte ich nun durch Aufklärung der Sensibilisatorwirkung bei der Askaridolsynthese gewisse Aufschlüsse über den Primärakt der Assimilation der Kohlensäure zu erhalten.

In allen Fällen fanden wir bei der Askaridolsynthese Quantenausbeuten der Sauerstoffaufnahme von der Größenordnung $\Phi < 1$. Jede einzelne Askaridolmolekel verbraucht demnach für ihre Bildung ein einzelnes Lichtquant. Dieses wird von einer Sensibilisatormolekel in dem gegenüber allen Reaktionsteilnehmern indifferenten Normal-(Dunkel-)Zustand $Sens_{norm}$ absorbiert und verleiht dieser in einem Zustand, den wir als $Sens^{rad}$ bezeichnen wollen, die eigentümliche Fähigkeit, *unter gleichzeitigem Übergang in* $Sens_{norm}$ eine einzelne Molekel α-Terpinen mit einer einzelnen Molekel O_2 zu verknüpfen.

Prinzipiell gleichartige Verhältnisse trafen wir, als wir an Stelle von α-Terpinen andere geeignete Akzeptoren *A* (bis jetzt über 80) der photosensibilisierten Umsetzung mit O_2 zu AO_2 unterwarfen.

Die neuen Reaktionen verlaufen oft überraschend glatt und führen zu Verbindungen, die auf anderem Wege gar nicht oder nur sehr schwer erhältlich sind. Bei der Bearbeitung der hieraus sich ergebenden Probleme zeigte sich, daß die präparative organische Photochemie [*9*] durchaus einen Platz unter den Methoden [*10*] des organischen Chemikers finden kann.

Während jeder Bildung von AO_2 die „Inaktivierung" des daran beteiligten $Sens^{rad}$ zu $Sens_{norm}$ entspricht, gilt das Umgekehrte nur im Idealfalle $\Phi = 1$. Ist dagegen $\Phi < 1$, so wird der nicht zu AO_2 führende Anteil von $Sens^{rad}$ mit großer Geschwindigkeit auf anderen Wegen inaktiviert. Die enorme Kurzlebigkeit (k_{4a})[1]) von $Sens^{rad}$ zeigt sich deutlich beim Belichten der von Akzeptor und Sauerstoff freien Sensibilisatorlösungen, die bei 10^6 Lux noch keine erkennbare Veränderung des Absorptionsspektrums bzw. Abweichung vom LAMBERT-BEERschen Gesetz aufweisen.

Der absorbierende Sensibilisator ist bei den von uns durchgeführten Reaktionen von den Reaktionsteilnehmern A und O_2 völlig unabhängig gelöst. Dies ist in jedem Falle leicht daran zu erkennen, daß das Absorptionsspektrum von $Sens_{norm}$ durch A und durch O_2 nicht verändert wird.

Zum Beispiel entfallen in einem Versuch auf eine Million Molekeln Äthanol 1000 Molekeln α-Terpinen, 500 Molekeln Sauerstoff und eine Molekel Eosin. Dieses bleicht während der Belichtung langsam aus. Eine Eosinmolekel kann etwa 1000mal ein Lichtquant absorbieren und dadurch jeweils ein A und ein O_2 miteinander verbinden, ehe sie in einer *Nebenreaktion* irreversibel oxydativ zerstört wird.

2. Die Sensibilisatorwirkungen bei den neuen Reaktionen sind mit den bisherigen Vorstellungen nicht zu deuten.

Die Wirkungsweise der Photosensibilisatoren bei Reaktionen der von uns bearbeiteten Art ist bisher von anderer Seite nicht untersucht worden. Versucht man sie mit den für andere photosensibilisierte Reaktionen mit O_2 entwickelten Anschauungen zu deuten, so führen die einander widersprechenden Theorien zu unüberwindlichen Schwierigkeiten, die eine völlig selbständige experimentelle Klärung des Problems fordern.

Folgt man der auf H. v. TAPPEINER [*11*] zurückgehenden, nachdrücklich von H. GAFFRON [*12*] vertretenen, von K. WEBER [*13*] und zuletzt von O. WARBURG [*14a*] und V. SCHOCKEN verwendeten Auffassung, so geht der Sensibilisator durch Aufnahme eines Lichtquants in den Anregungszustand Sens* über, und Sens* gibt dann die Anregungsenergie an A ab. Das so entstandene („angeregte") A* ist dann zur Reaktion mit O_2 bereit. In Einklang mit dieser Vorstellung stehen die schon früher beobachteten fluoreszenzlöschenden Eigenschaften der von uns gefundenen Akzeptoren wie Furan, Cyclopentadien usw.

Nach H. KAUTSKY [*15*] wird dagegen die Anregungsenergie von Sens* nicht auf A sondern auf O_2 übertragen, und das so gebildete („angeregte") O_2* (in einem der beiden theoretisch möglichen metastabilen Anregungszustände) ist nun zur Reaktion mit A bereit. Diese Vorstellung gründet vor allem auf der besonders empfindlichen Tilgung der Photolumineszenz des Chlorophylls und anderer Farbstoffe durch O_2; die von GAFFRON verwendeten Akzeptoren (Amine, Allylthioharnstoff) waren hier keine Löschsubstanzen. Demgegenüber ist bei Farbstoffen wie Fluoreszein, Erythrosin und den Rhodaminen in Wasser, Äthanol oder Aceton keine merkliche Löschung der Fluoreszenz durch O_2 zu beobachten [*16, 17*].

$$\begin{aligned} Sens &\longrightarrow Sens^* \\ Sens^* + A &\longrightarrow Sens + A^* \\ A^* + O_2 &\longrightarrow AO_2 \end{aligned} \qquad \text{H. GAFFRON}$$

$$\begin{aligned} Sens^* + O_2 &\longrightarrow O_2^* \\ A + O_2^* &\longrightarrow AO_2 \end{aligned} \qquad \text{H. KAUTSKY}$$

In einer anderen Deutung der experimentellen Befunde von H. KAUTSKY nimmt J. WEISS [*18*] an, daß das Chlorophyll selbst photochemisch reagiert unter Abspaltung eines H-Atoms (bzw. eines Elektrons), das nach Anlagerung an O_2 zum Radikal HO_2 (bzw. zum Radikal-Ion O_2^-) den Autoxydationsvorgang in folgender Weise bewirken soll:

$$\begin{aligned} \text{HH-Chlorophyll} + h\nu &\longrightarrow \text{H-Chlorophyll} + H \\ H + O_2 &\longrightarrow HO_2 \\ HO_2 + O_2H &\longrightarrow HOOH + O_2 \\ \text{H-Chlorophyll} + H_2O &\longrightarrow \text{HH-Chlorophyll} + OH \\ HO + OH &\longrightarrow HOOH \end{aligned}$$

Dieses von M. R. COE [*19*] und von K. TÄUFEL [*20*] für Vorgänge der Autoxydation von Fetten herangezogene Schema ist für die Deutung der von uns studierten Diensynthesen mit O_2 wie Photosynthese von Hydroperoxyden nicht geeignet. Nach kritischer Sichtung des gesamten über photosensibilisierte Reaktionen mit O_2 wie über die photolumineszenztilgende Wirkung des O_2 in der Literatur vorliegenden Materials nehmen TH. FÖRSTER [*21*] wie E. I. RABINOWITCH [*1a, 1b*] die obige Vorstellung von J. WEISS als am wahrscheinlichsten an. Die verschiedenen Chemismen der Photoxydation wurden auf dem „Symposion on Photochemistry in Relation to Textiles" in Harrogate, England 1949, diskutiert [*22*], ohne zu einer einheitlichen Auffassung zu führen.

3. Worauf wirkt $Sens^{rad}$ primär bei der Bildung von AO_2 aus $A + O_2$?

Bei der von uns vorgenommenen systematischen Variation der Reaktionsteilnehmer der photosensibilisierten Reaktion ergab sich folgendes Bild:

a) Die Sensibilisatoren.

Außer Chlorophyll vermögen zahlreiche andere, meist fluoreszierende Farbstoffe die Bildung von Askaridol bei Belichtung zu bewirken, obwohl sie zunächst chemisch sehr verschiedenen Gruppen zuge-

[1]) Reaktionskinetische Überlegungen und Untersuchungen auf Seite 208 ff.

hören, wie die wenigen Beispiele in Tabelle 1 bereits erkennen lassen. Unbrauchbar waren die bis jetzt untersuchten Azofarbstoffe, aber auch die als Sensibilisatoren der Toluol-Autoxydation geeigneten Chinone [23] wie Anthrachinon oder Phenanthrenchinon.

Tabelle 1. *Beispiele Askaridol-bildender Photosensibilisatoren.*

Chlorophyll; Protoporphyrin; Fluoreszein; Eosin; Methylenblau; Methylenviolett; 2,3-Amino-oxyphenazin-nitrat; Neutralrot; Safranin T; Diphenylfluorindin-sulfosäure; Purpurin-α-sulfosäure; 3-Amino-pyren-5,8,10-trisulfosäure-(Na-salz); Rubren; Anthracen; Tetracen; Acridin.

Nicht alle Askaridol bildenden Sensibilisatoren sind gleich geeignet, und zwar vor allem hinsichtlich α) der Quantenausbeute der Umsetzung zu AO_2 (Fluoreszein schlechter als Erythrosin), β) der Ausbeute an Askaridol innerhalb der Umsetzungsprodukte AO_2 (Eosin schlechter als Methylenblau oder Chlorophyll), und γ) des irreversiblen Ausbleichens (Eosin schlechter als Protoporphyrin). Die Farbstoffe sensibilisieren entsprechend b) in verschiedenem Maße Nebenreaktionen, die ebenfalls unter Verbrauch von O_2 erfolgen.

b) Die Akzeptoren.

Bei Belichtung in alkoholischen Lösungen (auch viele andere Lösungsmittel zeigten sich geeignet) von Eosin, Methylenblau oder Chlorophyll erwiesen sich zahlreiche zugesetzte Verbindungen als Akzeptoren für die Reaktion mit O_2 bereit. Außer den bereits früher bekannten Akzeptoren wie Aminen, Thioharnstoffen [24], Ergosterin [25] und anderen Dienen der Sterinreihe [26], fanden wir Monoolefine, Diolefine mit isolierten und mit konjugierten Doppelbindungen, Furane, Triolefine, Fulvene und Cyclopentadienone, Aldehyde, Phenylhydrazone, Semicarbazone und Thiosemicarbazone, Enoläther, Sulfinsäuren usw. als Akzeptoren. Dabei erwiesen sich gleichzeitig vorhandene Ester-, Amid-, Urethan-, N-Acetyl-, Phenyl-, Hydroxyl-, Cl- und Br-Gruppen als nicht prinzipiell störend.

c) Kann O_2 durch andere Stoffe ersetzt werden?

In einer großen Zahl der bisher aufgeklärten Fälle erfolgt bei der photosensibilisierten Reaktion die Umsetzung von A mit O_2 in formaler Analogie zu Reaktionsweisen des Maleinsäureanhydrids bei der DIELS-ALDER-Reaktion und der ALDERschen „indirekten substituierenden Addition von Maleinsäureanhydrid in der Allylstellung" [27]. Es gelang aber nicht, an Stelle von O_2 Maleinsäureanhydrid, Azodicarbonsäurediäthylester oder Acetylendicarbonsäureester mit A durch Belichtung in Gegenwart von Sensibilisatoren in Reaktion zu bringen. Belichtet man die Lösungen von Sensibilisatoren und Akzeptoren in Abwesenheit von O_2, so beobachtet man in vielen Fällen das von R. LEVAILLANT [28] wohl erstmals beschriebene Ausbleichen der Farbstoffe (Rk. 4c) durch Übergang in die Leukoverbindungen. Der angeregte Sensibilisator wirkt demnach in Abwesenheit von O_2 dehydrierend und kann durch die Erzeugung von Radikalen dann auch, z.B. im Falle der Bildung des Ergopinakons [29] aus Ergosterin, dimerisierend wirken.

Aus den unter 1. bis 3. aufgeführten Befunden läßt sich folgendes zusammenfassen: Die photosensibilisierende Wirkung des Chlorophylls für Reaktionen mit O_2 ist bei zahlreichen Farbstoffen mehr oder minder ausgeprägt vorhanden. Die durch Eosin, Methylenblau oder Chlorophyll sensibilisierte Umsetzung mit O_2 besitzt keine hohe Spezifität hinsichtlich der Akzeptoren. Dagegen besteht eine so hohe Spezifität der Sensibilisatorwirkung für Reaktionen mit O_2, daß man sagen kann: mit Ausnahme weniger Fälle [67] (s. unten), sind alle durch Chlorophyll, Methylenblau oder Eosin photosensibilisierten Reaktionen solche mit O_2. Wie ferner die Bildung des Askaridols aus α-Terpinen lehrt, kann auch die in Abwesenheit von O_2 zu beobachtende Dehydrierung von A durch $Sens^{rad}$ der Anlagerung von O_2 nicht vorausgehen, da die Dehydrierung an anderer Stelle der Molekel erfolgt als der Eintritt von O_2. Man kann daher nur annehmen, daß $Sens^{rad}$ primär auf O_2 und nicht auf A einwirkt.

4. *Die prinzipielle Verschiedenheit der sensibilisierten und der unsensibilisierten Reaktionen mit O_2.*

a) Regelmäßigkeiten der neuen Photoreaktionen.

In der Auffassung von der „Akzeptoraktivierung" steckt die Vorstellung, daß es für Reaktionen zwischen A und O_2 im Grunde gleichgültig sei, ob diese direkt durch Absorption eines Lichtquants durch einen „photoaktivierbaren" Reaktionsteilnehmer oder indirekt durch Energieübertragung vom angeregten Sensibilisator auf den photoaktivierbaren Reaktionsteilnehmer bewirkt werde. Die Reaktion zwischen A und O_2 müßte hiernach auf beiden Wegen zu gleichen Verbindungen AO_2 führen.

Zum Beispiel schreiben O. WARBURG [14] und V. SCHOCKEN nach der Feststellung, daß Thioharnstoff nicht nur bei Belichtung in Gegenwart von Sensibilisatoren wie Protoporphyrin, sondern auch bei direkter UV.-Bestrahlung mit O_2 reagiert, folgendes: „This experiment shows that thiourea, if it absorbs light, reacts with molecular oxygen, and seems to support the theory of v. TAPPEINER [11] that the sensitizing dyes transfer energy, not oxygen, to the reductant."

Diese Vorstellung der Photosensibilisation als einer reinen Energieübertragung ist nach den von uns gefundenen Regelmäßigkeiten nicht berechtigt. Zahlreiche zur normalen Autoxydation bereite Verbindungen sind der photosensibilisierten Reaktion mit O_2 nicht zugänglich (Tabelle 2) und umgekehrt. Häufig führen *beide Wege zu nicht identischen Verbindungen AO_2* (Tabelle 3). Identität der auf beiden Wegen erhältlichen AO_2 findet sich nur in Sonderfällen wie bei Cyclopenten, Cyclohexen, Aldehyden, Phenylhydrazonen usw.

Tabelle 2. *Verbindungen, die zur normalen Autoxydation, nicht aber zur Eosin-sensibilisierten Reaktion mit O_2 bereit sind.*

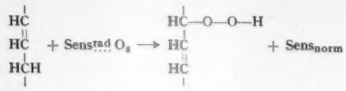
Toluol; Xylole; Äthylbenzol; Cumol; p-Cymol; Tetralin; Dekalin.

Tabelle 3. *Normale und photosensibilisierte Autoxydation führen zu nicht identischen Produkten AO_2:*

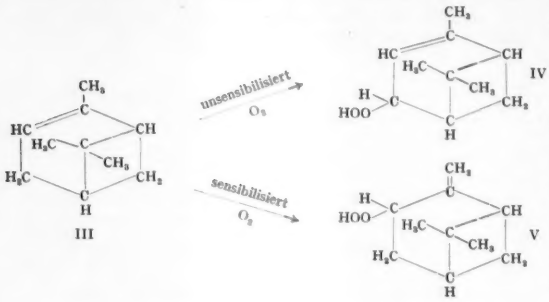
1-Methyl-cyclopenten-(1); 1-Methylcyclohexen-(1); 1,2-Dimethylcyclohexen-(1); α-Pinen; β-Pinen; Dipenten (Limonen); Carvomenthen; Terpinolen; Alloocimen; Myrcen; α-Terpinen; α-Phellandren; Cyclohexadien-(1,3); Furan; 2-Methylfuran; 2,5-Dimethylfuran; Furfurylmethyläther; Abietinsäure; Dialine; Inden.

Bei der normalen, durch Belichtung geförderten Autoxydation entstehen die Hydroperoxyde durch Substitution nach dem RH-Schema, bei der photosensibilisierten Reaktion mit O_2 dagegen nach dem Schema der „indirekten substituierenden Addition in der Allylstellung". Hierbei wird die O_2-Molekel (als $Sens^{rad}\cdots O_2$, s. unten) an C-1 der Doppelbindung addiert,

worauf ein H-Atom von C-3 an den Sauerstoff tritt, und zugleich die Doppelbindung nach C-2-C-3 wandert.



Zum Beispiel haben alle Produkte der normalen Autoxydation des α-Pinens (III) ihren Ursprung in der Bildung des Verbenylhydroperoxyds (IV) und deren Folgereaktionen. Dagegen liefert die photosensibilisierte Autoxydation glatt und sterisch einheitlich das bisher unbekannte trans-Pinocarveyl-hydroperoxyd (V) [30].



Die nächstliegende Erklärung für die Verschiedenheit der Reaktionsprodukte wäre die: im Falle der unsensibilisierten Autoxydation geht die photochemische Reaktionsbereitschaft vom Akzeptor, im Falle der photosensibilisierten Reaktion dagegen über den angeregten Sensibilisator vom O_2 aus.

b) Die durch Chinone photosensibilisierte Reaktion mit O_2 als Gegentyp.

Die durch Chinone photosensibilisierten Reaktionen zwischen A und O_2 unterscheiden sich von den von uns studierten Umsetzungen im folgenden: 1. Die Quantenausbeuten liegen oft sehr hoch, bei Vielfachen von 1. 2. Als Akzeptor sind Toluol, die Xylole und Tetralin geeignet, die bei der durch Eosin sensibilisierten Reaktion mit O_2 als Akzeptoren ungeeignet sind. Die Reaktionen, auf die nochmals eingegangen wird, erfolgen nach dem RH-Schema. 3. Umgekehrt erwiesen sich, wie bereits erwähnt, o- und p-Chinone als Photosensibilisatoren der von uns untersuchten Diensynthesen mit O_2 nicht geeignet.

Wir haben nach dieser Gegenüberstellung bei der durch Chinone photosensibilisierten Reaktion mit O_2 einen primären Angriff des dehydrierend wirkenden angeregten Sensibilisators am Akzeptor, im Falle der durch Eosin, Methylenblau oder Chlorophyll bewirkten Askaridolbildung jedoch einen primären Angriff des angeregten Sensibilisators an O_2.

5. *Reaktionskinetische Überlegungen und Untersuchungen.*

a) $Sens^{rad}$ wirkt bei der Askaridolsynthese primär auf O_2 ein, der Akzeptor wirkt nur inaktivierend.

Nach den in den vorangegangenen Abschnitten zusammengefaßten Gruppen von Beobachtungen wirkt $Sens^{rad}$ bei der Bildung von AO_2 wie Askaridol primär auf O_2 ein, und es entsteht nach k_2 ein unbekanntes Zwischenprodukt (oder mehrere Zwischenprodukte), das (bzw. deren Summe) sich nach k_3 mit A zu $AO_2 + Sens_{norm}$ umsetzt. Setzt sich jedoch $Sens^{rad}$ mit O_2 (Rk. 2) in Abwesenheit von A um, so kommt es dennoch nicht zur Anreicherung eines Zwischenproduktes, da dieses offenbar ähnlich wie $Sens^{rad}$ äußerst kurzlebig ist (Rk. 5) und alsbald in $Sens_{norm} + O_2$ übergeht. Wegen der prinzipiellen Bedeutung unserer Feststellung, daß $Sens^{rad}$ nur durch Wirkung auf O_2 zur Bildung von AO_2 beiträgt, bemühten wir uns, diese Frage auf einem von unseren bisherigen Überlegungen unabhängigen Wege streng zu entscheiden. Dies gelang nach folgendem Gedanken [31, 32]: Setzt sich $Sens^{rad}$ unter gleichzeitiger Inaktivierung mit A (Fall 1) oder mit O_2 (Fall 2) oder in jedem der beiden Fälle (Fall 1 + 2) unter Bildung von AO_2 um, so muß sich die Geschwindigkeit bzw. Quantenausbeute der AO_2-Bildung mit zunehmender Konzentration von A und von O_2 asymptotisch einem maximal bei 1 liegenden Wert nähern. Setzt sich dagegen $Sens^{rad}$ unter gleichzeitiger Selbstinaktivierung mit A *und* mit O_2 um, wobei jedoch nur entweder (Fall 1 + 4) die Umsetzung mit A oder (Fall 2 + 3) die Umsetzung mit O_2 zur Bildung von AO_2 führt, so muß die Quantenausbeute der AO_2-Bildung mit zunehmender Konzentration des *nur inaktivierenden Stoßpartners* durch ein unter 1 liegendes Maximum gehen und dann wieder abfallen.

1. $Sens^{rad} + A \longrightarrow Sens_{norm}$, Bildung von AO_2,
2. $Sens^{rad} + O_2 \longrightarrow Sens_{norm}$, Bildung von AO_2,
3. $Sens^{rad} + A \longrightarrow Sens_{norm}$, + Wärme,
4. $Sens^{rad} + O_2 \longrightarrow Sens_{norm}$, + Wärme.

Beim Arbeiten mit Eosin und Methylenblau fanden wir nun regelmäßig, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bzw. die Quantenausbeute der AO_2-Bildung mit zunehmender Konzentration des Akzeptors (z. B. Diene, Thioharnstoff) ansteigt und nach Erreichung eines Maximums wieder abfällt. *Dies beweist erstmalig für jeden einzelnen untersuchten Fall, daß $Sens^{rad}$ sowohl durch A (Reaktion 4b) als auch durch O_2 (Rk. 2) inaktiviert wird, daß aber nur Stöße von $Sens^{rad}$ mit O_2 zur Bildung von AO_2 (z. B. Askaridol) führen. Es gilt also Fall 2 + 3.*

Nun ist zu unterscheiden zwischen den Affinitäten von $Sens^{rad}$ gegenüber A (ausgedrückt durch k_{4b}) und gegenüber O_2 (k_2), und man darf nicht erwarten, daß diese etwa einander parallel laufen. Auch könnte bei verschiedenen Sensibilisatoren das Verhältnis der Akzeptor- und Sauerstoffaffinitäten variieren, so daß man auch Fälle mit nur Akzeptor- oder mit nur Sauerstoffaffinität erwarten kann. *Die Affinität von $Sens^{rad}$ gegenüber O_2 wird aber nun als wichtige Voraussetzung für die von uns untersuchten Sensibilisatorwirkungen erkannt.*

b) Oxydatives Ausbleichen.

Eine weitere Reaktion von $Sens^{rad}$ fanden wir als Aufklärung eines während der photosensibilisierten Oxydation in wechselndem Maße auftretenden irreversiblen Bleichprozesses. $Sens^{rad}$ reagiert hierbei mit den entstehenden Peroxyden, Hydroperoxyden oder H_2O_2 (k_{4d}); infolge der konkurrierenden Reaktion von $Sens^{rad}$ mit O_2 erfolgt paradoxerweise das irreversible oxydative Bleichen unter Luft rascher als unter O_2 [33].

c) Prüfung der Geschwindigkeitsgleichungen.

Wir können nun bereits acht einzelne Prozesse unterscheiden, die sich bei unserer photosensibilisierten Autoxydation abspielen.

1. $\text{Sens}_{\text{norm}} \longrightarrow \text{Sens}^{\text{rad}}$ $d(\text{Sens}^{\text{rad}})/dt = k_1 \cdot J_{\text{absorbiert}}$,
2. $\text{Sens}^{\text{rad}} + O_2 \longrightarrow$ unbekanntes Zwischenprodukt k_2,
3. Unbekanntes Zwischenprodukt + A $\longrightarrow AO_2 + \text{Sens}_{\text{norm}}$ k_3
4a. $\text{Sens}^{\text{rad}} \longrightarrow \text{Sens}_{\text{norm}}$ k_{4a} Inaktivierungsvorgänge ohne Mitwirkung anderer Molekeln.
4b. $\text{Sens}^{\text{rad}} + A \longrightarrow \text{Sens}_{\text{norm}} + A$. k_{4b}
4c. $\text{Sens}^{\text{rad}} + A \longrightarrow$ Semichinon + Dehydro-A. (Führt zur Bildung von Leukoverbindungen) k_{4c}
4d. $\text{Sens}^{\text{rad}} + AO_2 \longrightarrow$ oxydatives Ausbleichen k_{4d},
5. Unbekanntes Zwischenprodukt $\longrightarrow \text{Sens}_{\text{norm}} + O_2$ k_5.

Für die Bildung von AO_2 gilt demnach die zweckmäßig gegliederte Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(AO_2)}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{absorbiert}} \cdot \varphi \cdot q \tag{1}$$

$$q = \frac{[A]}{[A] + \frac{k_5}{k_3}}$$

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{k_{4b}[A]}{k_2[O_2]} + \frac{k_{4a} + k_{4c}[A] + k_{4d}[AO_2]}{k_2[O_2]}} = \frac{1}{1 + x + y}$$

$$x = \frac{k_{4b}[A]}{k_2[O_2]} \qquad y = \frac{k_{4a} + k_{4c}[A] + k_{4d}[AO_2]}{k_2[O_2]}$$

Hierin gibt φ das Verhältnis der zum unbekannten Zwischenprodukt führenden inaktivierenden Stöße von Sens^{rad} mit O_2 zur Gesamtzahl der Sens^{rad} vernichtenden Stöße an. Die Bildung des unbekannten Zwischenproduktes erfolgt demnach mit der auf den Zustrom von $\text{Sens}^{\text{rad}} = k_1 J_{\text{abs}}$ bezogenen Quantenausbeute φ. Das unbekannte Zwischenprodukt, dessen Kurzlebigkeit k_5 ausdrückt, wird dann zu dem durch q bestimmten Bruchteil zur Bildung von AO_2 ausgenutzt. Führt jedes absorbierte Lichtquant zur Bildung von Sens^{rad}, ist also $k_1 = 1$, so gibt $\varphi \cdot q$ die Quantenausbeute der AO_2-Bildung.

Zunächst kann an Hand geeignet formulierter Alternativen geprüft werden, ob Gl. (1) zumindest dem Sinne nach erfüllt ist, bzw. ob wir in den oben berücksichtigten Prozessen die die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmenden Faktoren im wesentlichen erfaßt haben.

φ nimmt mit steigender Konzentration von A ab, q geht mit steigender Konzentration von A von 0 nach 1. $\varphi \cdot q$ geht daher in Übereinstimmung mit unseren Experimenten mit steigender Konzentration von A durch ein unter 1 liegendes Maximum ($\varphi \cdot q < 1$), dessen Lage bei höherem O_2-Partialdruck nach höheren Konzentrationen von A verschoben wird.

Da q von der O_2-Konzentration unabhängig ist, kann die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei gleichen Konzentrationen von A und verschiedenen Konzentrationen von O_2 verglichen und zu Aussagen über φ benutzt werden. Zum Beispiel wird sich die Größe φ beim Übergang von Sauerstoff auf Luft so lange nur wenig ändern, als bei niedrigen Konzentrationen von A die Summanden $x + y$ klein sind gegenüber 1. Mit steigender Konzentration von A muß jedoch das Verhältnis der unter Luft gemessenen Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme zu der unter O_2 beobachteten entsprechend dem Verhältnis

$$\frac{\varphi \text{ unter Luft gemessen}}{\varphi \text{ unter } O_2 \text{ gemessen}}$$

abnehmen.

Dementsprechend fanden wir [*32*] mit Methylenblau in Pyridin bei 26° für

	2%	3%	4% Thioharnstoff
$\frac{\varphi_{\text{Luft}}}{\varphi_{O_2}}$ =	0,83	0,77	0,68.

Wird dieser Quotient nahe bei 1 gefunden und nimmt er mit steigender Konzentration von A nicht wesentlich ab (wie bei Chlorophyll), so kann nicht zwingend auf eine fehlende Inaktivierungswirkung (k_{4b}) geschlossen werden. Hier kann zwar, wie wir dies erwarten, das Verhältnis von k_2 zu k_{4b} besonders groß sein.

Es würde sich aber auch in einem solchen Falle ein äußerlich fast gleiches Bild ergeben, wenn in einem zweiten Prozeß Stöße von Sens^{rad} mit A ebenfalls zur Bildung von AO_2 führen würden. Diese Möglichkeit läßt sich jedoch experimentell an Hand der dann zu erwartenden photoluminiszenztilgenden Wirkung von A beurteilen, und da diese gerade in solchen Fällen offenbar extrem niedrig ist, auch ausscheiden.

Haben wir einen praktisch konstanten Zustrom des unbekannten Zwischenproduktes, so erfolgt dessen Ausnutzung zur AO_2-Bildung nach q, wenn k_5/k_3 gegenüber [A] zu vernachlässigen ($k_5/k_3 \ll [A]$) ist, nach der nullten Ordnung; im umgekehrten Falle $[A] \ll k_5/k_3$ nach der ersten Ordnung mit einer Reaktionskonstanten, die durch $\frac{k_1 \cdot J_{\text{abs}} \cdot \varphi \cdot k_3}{k_5}$ gegeben ist. Beide Grenzfälle und deren Übergang ineinander konnten wir in zahlreichen Beispielen verfolgen [*48*].

Wir werteten nun einige durch besonders sorgfältige Messungen gewonnene O_2-Aufnahme/Zeit-Kurven unter der Annahme aus, daß sie entsprechend Gl. (2) nur durch die Konstanten α und β mit der Konzentration von A als einziger Variablen bestimmt seien [*34*]. Hierin sollte α ein von der Art und Konzentration des Akzeptors unabhängiger, lediglich durch apparative Dimensionen und die Art des Sensibilisators bei gegebenem O_2-Partialdruck gegebener Ausdruck für den Zustrom des unbekannten Zwischenproduktes, d.h. $k_1 \cdot J_{\text{abs}} \cdot = \alpha =$ const. sein. β tritt in dem Ausdruck für q an die Stelle von k_5/k_3 als eine durch die Art von A bestimmte Größe. Anschaulicher ist deren reziproker Wert $1/\beta$, den man als relative, auf die Zerfallskonstante des unbekannten Zwischenproduktes bezogene Reaktionsbereitschaft von A zur Bildung von AO_2 in unserem System bezeichnen könnte.

$$\frac{d(AO_2)}{dt} = \frac{\alpha \cdot [A]}{[A] + \beta} \tag{2}$$

Bei sechs verschiedenen Akzeptoren, die unter sonst völlig gleichen Bedingungen in Gegenwart von Methylenblau in Äthanol und in Isopropanol unter O_2 mit einer Quecksilberdampflampe belichtet wurden, fanden wir bei Konzentrationen bis 0,033 m erstaunlich übereinstimmende Werte für α, die um einen Mittelwert nur um $\pm$ 10% schwankten, obwohl die bei den verschiedenen Akzeptoren zu beobachtenden Maximalgeschwindigkeiten der O_2-Aufnahme sich im Verhältnis 1:23 unterschieden. Als Folge der nicht ganz zu vernachlässigenden Inaktivierung von Sens^{rad} durch die Akzeptoren (k_{4b}), lagen bei den mit verdoppelter Akzeptorkonzentration (0,066 m) vorgenommenen Messungen etwas kleinere Werte für α vor.

Das Ergebnis unserer Messungen stimmt demnach mit Gl. (2) als Grenzfall und mit Gl. (1) als allgemeinem Fall vorzüglich überein und zeigt, daß die Reaktionen 4a, 4c, 4d praktisch vernachlässigt werden können, während die Inaktivierung von $Sens^{rad}$ durch A (Rk. 4b) bereits bei niedrigen Konzentrationen von A merklich wird. Die Gültigkeit der vereinfachten Gl. (2) liefert aber noch ein weiteres Argument für die bereits bewiesene Umsetzung von $Sens^{rad}$ mit O_2 nach Rk. 2. Im sinngemäß umgekehrten Fall, in dem A und O_2 ihre Rollen vertauschen, werden nämlich bei jedem Übergang auf einen anderen Akzeptor *zwei* Reaktionskonstanten verändert [statt nach Gl. (2) nur eine], so daß die beobachtete Konstanz der α-Werte nicht erwartet werden kann.

Hat man $\alpha = J_{abs} k_1 \varphi$ in der angegebenen Weise bestimmt, so kann man zu $J_{abs} k_1$ durch Ermittlung von φ gelangen. Dies ist möglich, wenn man bei unveränderter Konzentration des Akzeptors die Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme durch Zufügen von Substanzen beeinflußt, die nur die inaktivierende Wirkung der Akzeptoren gegenüber $Sens^{rad}$, nicht aber deren Affinität gegenüber dem unbekannten Zwischenprodukt aufweisen. Eine dieser Forderung ideal entsprechende Substanz fanden wir zufällig im Cyclooctatetraen [*31, 32*], das überraschenderweise unter den Bedingungen der photosensibilisierten Autoxydation keinen Sauerstoff aufnimmt und sich hier vielmehr wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff benimmt. Wir formulieren also, ohne auf mögliche Einzelheiten einzugehen,

$$Sens^{rad} + C_8H_8 \rightarrow Sens_{norm} + C_8H_8;\ k_{4e}$$

und erhalten dann für die durch Cyclooctatetraen gehemmte photosensibilisierte Reaktion mit O_2 die Beziehung (3), in der die Nebenreaktionen 4a, 4c, 4d vernachlässigt sind.

$$\frac{d(AO_2)}{dt} = k_1 \cdot J_{abs} \frac{1}{1 + \frac{k_{4b}[A] + k_{4e}[C_8H_8]}{k_2[O_2]}} \cdot q. \qquad (3)$$

Wir haben diese Beziehung in zahlreichen Fällen geprüft und praktisch gültig gefunden, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3. *Depression von φ durch Cyclooctatetraen unter O_2 und unter Luft.*

C_8H_8		0,1	0,3	0,5 Mol pro Liter
$100 \cdot \varphi_{O_2}$	gef.	78,0	56,7	44,6 % von $\varphi_{optimal} = 1$
	ber.	77,5	55,9	43,7
$100 \cdot \varphi_{Luft}$	gef.	48,8	24,6	15,5
	ber.	46,3	24,0	16,2

Sämtliche gefundenen φ sind Mittelwerte aus vier Meßreihen mit α-Terpinen, α-Pyronen, Cyclopentadien und 2-Methylfuran als Akzeptoren und bezogen auf extrapoliertes $\varphi_{optimal} = 1$.

Messungen bei 26° Isopropanol mit 0,5 g Methylenblau pro Liter mit $A = 0{,}2$ Mol pro Liter.

$$\varphi_{O_2 ber} = \frac{1}{1 + 0{,}2[A] + 2{,}5[C_8H_8]}$$

$$\varphi_{Luft\,ber} = \frac{1}{1 + 4(0{,}2[A] + 2{,}5[C_8H_8])}.$$

Es zeigte sich, daß die inaktivierende Wirkung von 1 Mol Cyclooctatetraen gleich der von etwa 12,5 Mol der untersuchten Akzeptoren ist.

Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zeigt, daß die Depression der Quantenausbeute durch Cyclooctatetraen nicht auf einer inneren Lichtfilterwirkung beruht, was wir auch spektroskopisch ausschließen konnten. Im Gegensatz zur Wirkungsweise der Inhibitoren, die bei Radikalkettenreaktionen durch Abfangen von Gliedern der Kette wirksam werden, dabei aber zugleich in jedem einzelnen Falle selbst chemisch verändert werden, kehrt das Cyclooctatetraen in den von uns untersuchten Fällen jedesmal aus dem Hemmvorgang unverändert zurück. Man könnte das Cyclooctatetraen daher als einen besonders wirksamen Katalysator zur Umwandlung photochemischer Anregungsenergie in Wärme ansehen.

d) Hemmung der Bleichvorgänge durch O_2 und durch Cyclooctatetraen.

Wie bereits erwähnt, wirken zahlreiche Photosensibilisatoren in Abwesenheit von O_2 dehydrierend und gehen dabei in die Leukoverbindungen über. Dieser Vorgang wird, wie schon aus dem Prozeß der Askaridolbildung abgeleitet, durch O_2 gehemmt. Wir fanden nun, daß auch Cyclooctatetraen [*33*] als Inhibitor der Photodehydrierung an Stelle von O_2 zu wirken vermag. Dies war aber zu erwarten, wenn Cyclooctatetraen in der oben interpretierten Weise durch Umsetzung mit $Sens^{rad}$ inaktivierend wirkt. Dementsprechend gilt für die durch Cyclooctatetraen gehemmte Photodehydrierung (als Bildung des Semichinons Sens H) die Beziehung (4), in der die weitere Klärung der Beziehung zwischen den Reaktionen 4b und 4c Interesse besitzt.

$$\frac{d(\text{Sens H})}{dt} = \frac{k_{4c}}{k_{4a} + k_{4b} + k_{4c} + \frac{k_{4e}[C_8H_8]}{[A]}} \cdot J_{abs} \cdot k_1. \qquad (4)$$

In prinzipiell gleichartiger Weise wird auch die bei Belichtung der Sensibilisatoren in Gegenwart von Peroxyden, Hydroperoxyden und H_2O_2 erfolgende irreversible oxydative Zerstörung der Farbstoffe durch O_2 wie durch Cyclooctatetraen gehemmt. Für diesen durch O_2 und Cyclooctatetraen gehemmten Bleichvorgang gilt daher die Bezeichnung (5), wenn die Reaktionen 4a, 4b und 4c vernachlässigt werden können.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Geschwindigkeit des irreversiblen Bleichens} \\ = J_{abs} \cdot k_1 \cdot \dfrac{1}{1 + \dfrac{k_2[O_2] + k_{4e}[C_8H_8]}{k_{4d}[\text{Peroxyd}]}}\end{array}\right\}. \qquad (5)$$

e) Übereinstimmung der kinetisch bestimmten Quantenausbeute mit dem durch Energiemessung festgelegten Wert.

Für die Richtigkeit der den Geschwindigkeitsgleichungen (1) und (2) zugrunde gelegten Mechanismen spricht schließlich auch noch der Anschluß, den wir in unseren Untersuchungen an das Aktinometer von O. WARBURG [*14a*] und V. SCHOCKEN gewannen. Wir ersetzten den für das Protoporphyrin-Aktinometer von O. WARBURG und V. SCHOCKEN als Akzeptor angegebenen Thioharnstoff durch α-Terpinen und verglichen die Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme [*35a*]. Der so mit α-Terpinen gefundene Wert lag innerhalb von 2% unterhalb von dem mit Thioharnstoff bestimmten „Aktinometer-Wert". Bei diesen vergleichenden Untersuchungen bedienten wir uns der bereits früher beschriebenen Photo-WARBURG-Apparatur mit Leuchtröhren [*31*], die jeweils sieben Reaktionsge-

fäßen einen innerhalb von 1 bis 2% gleichen Lichtstrom zuzuführen gestattet [*35 b*].

6. Wie wirkt $Sens^{rad}$ auf O_2 ein?

Im vorangegangenen habe ich die photochemisch angeregte Molekel als $Sens^{rad}$ zum Unterschied von der nicht angeregten Molekel $Sens_{norm}$ bezeichnet und so mit $Sens^{rad}$ operiert, als ob eine mit $Sens_{norm}$ nicht identische, d.h. also von $Sens_{norm}$ *chemisch verschiedene* Molekel vorläge. Dieses Verfahren schien zunächst auf Grund chemischer Beobachtungen (Reaktionen 2, 4c, 4d, aber auch 4b, 4e) geboten. *Durch die kinetischen Untersuchungen ist nun die selbständige Existenz der wegen ihrer Kurzlebigkeit in Substanz nicht faßbaren Molekeln bewiesen.* Aus der Gültigkeit der angegebenen Geschwindigkeitsgleichungen ergibt sich, daß bei Belichtung unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene, mit abnehmender Konzentration von O_2, A oder Cyclooctatetraen (oder anderer „Inaktivatoren") zunehmende stationäre Konzentrationen von $Sens^{rad}$ vorliegen, so daß $Sens^{rad}$ eine gewisse Beständigkeit und Lebensdauer zugesprochen werden muß. Während der Zeit, die bis zum erfolgreichen Stoß mit O_2, A oder Cyclooctatetraen usw. verstreicht, befindet sich $Sens^{rad}$ im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Lösungsmittel, ohne daß dieses $Sens^{rad}$ in $Sens_{norm}$ umwandeln bzw. „abkühlen" könnte. Daß sich aber die „angeregte" Molekel von der Molekel im Grundzustand durch einen sehr erheblichen Mehrgehalt potentieller Energie unterscheidet, ergibt sich ohne weiteres aus der Umwandlung der photochemischen Anregungsenergie des Chlorophylls in chemische Energie bei der Assimilation der Kohlensäure. Bei der Umwandlung von $Sens^{rad}$ in $Sens_{norm}$ muß die gespeicherte Quantenenergie in irgendeiner Form frei werden. Wie aber die Beständigkeit von $Sens^{rad}$ gegenüber dem Lösungsmittel zeigt, kann die photochemische Anregungsenergie nicht beliebig in Wärme umgewandelt werden, sondern bedarf hierzu der Mitwirkung spezifisch geeigneter Substanzen wie O_2 (mindestens soweit keine O_2-Übertragung auf A erfolgt), wie A oder Cyclooctatetraen. Wir müssen daraus schließen, daß ein direkter Übergang von $Sens^{rad}$ in $Sens_{norm}$ nur in der Weise erfolgen kann, daß die Abgabe der Anregungsenergie als Ganzes, d.h. als Strahlung $h\nu'$ erfolgt. Wegen der relativ langen Lebensdauer von $Sens^{rad}$ wollen wir dieses als eine *„Molekel in einem phosphoreszenzfähigen Anregungszustand"* bezeichnen [*36, 31*]. Die mit der Zerfallskonstante k_{4a} erfolgende Phosphoreszenz könnte daher auch als Chemilumineszenz bezeichnet werden.

Nach der Klärung der selbständigen Existenz von $Sens^{rad}$ ist der Übergang von $Sens_{norm}$ in $Sens^{rad}$ definitionsgemäß eine chemische Umwandlung im engeren Sinne, da diese durch Absorption von Lichtquanten bewirkt wird, eine photochemische Reaktion. Demnach sind auch sämtliche von $Sens^{rad}$ zu $Sens_{norm}$ führende Prozesse chemische Reaktionen [*37, 38, 39*]. Um nun Bildung und Reaktionsweisen von $Sens^{rad}$ richtig verstehen zu können, ist eine Klärung der chemischen Natur von $Sens^{rad}$ bzw. nach Möglichkeit die Angabe einer Konstitutionsformel hierfür erforderlich. Dies kann jedoch wegen der Kurzlebigkeit von $Sens^{rad}$ nicht mit den klassischen Methoden der Konstitutionsermittlung geschehen, vielmehr muß ein lückenloser chemischer „Indizienbeweis" geführt werden.

Wir haben nun in der durch k_2 ausgedrückten chemischen Affinität von $Sens^{rad}$ gegenüber O_2 ein wichtiges Merkmal zur chemischen Charakterisierung von $Sens^{rad}$. Bereitschaft zur Dunkelreaktion mit O_2 ist nämlich für organische C-Radikale, z.B. von der Art des Triphenylmethyls (als Elektrondonatoren) besonders kennzeichnend, und $Sens^{rad}$ besitzt demnach die Qualität eines derartigen C-Radikals [*37*].

In der durch k_{4c} angegebenen Fähigkeit von $Sens^{rad}$, unter Übergang in die Leukoverbindung (vermutlich über die Semichinonstufe) dehydrierend zu wirken, können wir die Qualität eines als Elektronakzeptor wirkenden Radikals etwa von der Art eines Halogenatoms oder O-Radikals erblicken. Wie die Bildung des Leukofarbstoffes lehrt, muß in $Sens^{rad}$ ein Diradikal vorliegen.

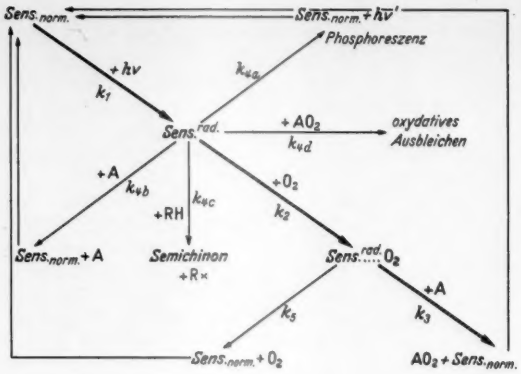
Für die Ausbildung von Radikalqualitäten beim Übergang von $Sens_{norm} \rightarrow Sens^{rad}$ können diskutiert werden: 1. Aufnahme oder Abgabe eines einzelnen Elektrons, 2. Homolyse; hierbei entstehen entweder a) zwei Radikale, die gleich oder verschieden sein können, oder b) ein Radikal und ein Atom, oder c) falls die beiden Bruchstücke noch durch eine andere Bindung miteinander verknüpft sind, ein Diradikal. *Dies ist auch zu diskutieren für den Fall, daß ein π-Elektronenpaar einer Doppelbindung oder eines Systems konjugierter Doppelbindungen in entsprechender Weise aufgespalten wird, so daß durch einen photochemischen Isomerisierungsvorgang ein Diradikal entstünde* [*38, 39*].

Wie schon aus der in Abwesenheit von O_2 zu beobachtenden Photodehydrierung durch $Sens^{rad}$ hervorgeht, tritt hier die von J. WEISS [*18*] im Falle des Chlorophylls angenommene Abspaltung eines H-Atoms bzw. eines Elektrons nicht ein; es wird nicht hydriert, sondern dehydriert. Für $Sens^{rad}$ aus Chlorophyll ist diese Vorstellung zunächst abzulehnen wegen der sonstigen mit diesem übereinstimmenden Merkmale der aus Eosin oder Methylenblau entstehenden $Sens^{rad}$.

An den von uns untersuchten Sensibilisatoren konnten bisher keine Anzeichen einer photochemischen Spaltung in zwei Teilchen gefunden werden. Daher mußte besonders eingehend geprüft werden, ob $Sens^{rad}$ ein durch photochemische Isomerisierung entstehendes Diradikal ist. Eine derartige Isomerisierung konnte aber nicht auf unsere Photosensibilisatoren beschränkt sein, sondern mußte *ein* Prinzip der Wechselwirkung zwischen Lichtquanten und Doppelbindungssystemen sein.

Die weitere experimentelle Verfolgung dieses Gedankens bestätigte die Erwartung in vollem Umfange: Wie ich in den folgenden Kapiteln zeigen werde, gehen nicht nur die Sensibilisatoren, sondern auch zahlreiche andere Verbindungen mit absorbierenden Doppelbindungssystemen durch Photoisomerisierung in kurzlebige Diradikale mit charakteristischen chemischen Eigenschaften über, die ich auf Grund ihrer Bildungsweise als *phototrop-isomere Diradikale* bezeichne.

Diese sind also nicht nur die reagierenden Zwischenstoffe der nun als Zwischenreaktionskatalyse aufgeklärten, durch Eosin, Methylenblau oder Chlorophyll usw. photosensibilisierten Reaktionen mit O_2, sondern auch zahlreicher anderer photochemischer Reaktionen. Dies gilt vor allem für die Photoreaktionen der Acene, der Furane, der Chinone, gewisser Aldehyde und Ketone, in vielen Fällen für das photochemische Ausbleichen von Farbstoffen und deren faserschädigende Wirkung im Licht. Vermutlich gehören hierher aber auch die zu Cyclobutanderivaten führenden Photodimerisationen, die Bildung der D-Vitamine, der photochemische



Schema 1.

Primärvorgang in der Netzhaut, Lichtwirkungen auf der Haut, photodynamische Effekte und Lichtkrankheiten usw.

Zusammenfassend läßt sich die in diesem Abschnitt behandelte Frage „Wie wirkt $Sens^{rad}$ auf O_2 ein?", deren experimentelle Bearbeitung zur Auffindung der phototrop-isomeren Diradikale führte, wie folgt beantworten: Die von uns studierten O_2-übertragenden Sensibilisatoren liefern im photochemischen Primärakt O_2-affine phototrop-isomere Diradikale $Sens^{rad}$, die in einer chemischen Reaktion mit O_2 das unbekannte, mit geeigneten Akzeptoren zu $AO_2 + Sens_{norm}$ führende Zwischenprodukt bilden.

Bezeichnen wir dieses hier noch unbekannte Zwischenprodukt als $Sens^{rad}\cdots O_2$, so ergibt sich unter Berücksichtigung der bisher behandelten Nebenreaktionen Schema 1. (Fortsetzung folgt.)

Die Erregung des Sehnerven als eine der Photosynthese in den Pflanzen analoge photochemische Umkehr der Atmung.

(Vitamin A und β-Carotin als Photosensibilisatoren.)

Von G. O. SCHENCK, Göttingen.

Im Laufe meiner Untersuchungen[1]) über photosensibilisierte Autoxydation erwiesen sich die O_2-übertragenden Photosensibilisatoren (z. B. Chlorophyll, Methylenblau, Eosin) als Verbindungen mit einem System konjugierter Doppelbindungen, das durch Absorption eines Lichtquants ein O_2-affines phototrop-isomeres Diradikal liefert. Entsprechend dieser neuen Definition fanden wir[2]) derartige Photosensibilisatoren bei den Acenen wie Anthracen, Tetracen, Rubren usw., bei Furanen wie 1.3-Diphenyl-4.5.6.7-tetrahydro-isobenzofuran, bei Acridin, Acenaphthylen usw.

Nun vermutete ich, daß auch die lichtempfindlichen Carotinoide typische O_2-affine phototrop-isomere Diradikale bilden und dann (bei deren ausreichender Lebensdauer) als Sensibilisatoren an Stelle von Eosin oder Chlorophyll die photochemische Vereinigung von α-Terpinen (I) mit O_2 zu Askaridol (II) bewirken können. Wie wir bei Vitamin A (III) und bei β-Carotin (IV) fanden, ist dies tatsächlich der Fall, wenn man die Verbindungen einer 1%igen Lösung von α-Terpinen in Benzol (V) zusetzt und unter O_2 belichtet; zugleich ist die normale Photoxydation des Polyens stark gehemmt.

Versuche z. B.:

a) 1 g I, 77 mg IV, 100 ml V, 745 mm O_2, 20° C. Quecksilberdampflampe Osram HQA 500, 125 Watt, als wassergekühlte Tauchlampe mit Glasdoppelmantel 135 min; Ausb. 0,9 g II, Fp. —9°.

b) 1 g I, 0,12 g III, 100 ml V, sonst wie a); Ausb. 0,42 g II, Fp. —3°.

Hiernach liefern Vitamin A und β-Carotin bei Belichtung O_2-affine phototrop-isomere Diradikale und müssen die Photoreaktionen der Polyene recht allgemein über phototrop-isomere Diradikale ablaufen. Somit ergeben sich für die Mitbeteiligung der Carotinoide an den Photoreaktionen in der Pflanze (insbesondere vor der Chlorophyllbildung) wie für die Primärprozesse in der Netzhaut neue Gesichtspunkte: In beiden Fällen sind nun Sensibilisatorleistungen denkbar, die den von mir als Zwischenreaktionskatalysen aufgeklärten Prozessen im Prinzip verwandt sind.

Wenn der zur Erregung des Sehnerven führende photochemische Primärprozeß in der Netzhaut auf der durch Absorption eines Lichtquants durch den Lichtempfänger in Grund-(Dunkel)Zustand ($Sens_{norm}$) erfolgenden Bildung eines typischen O_2-affinen phototrop-isomeren Diradikals ($Sens^{rad}$) beruht, so muß die zur Erregung führende anschließende erste Dunkelreaktion entweder mit der Reaktion mit O_2 konkurrieren oder mit dieser identisch sein. Auf Grund der extrem hohen O_2-Affinität phototrop-isomerer Diradikale mit C-Radikalqualitäten, der hohen Lichtempfindlichkeit des dunkeladaptierten Systems und der guten O_2-Versorgung der Netzhaut ist in der *Reaktion mit O_2 die erste Dunkelreaktion des Sehvorganges* zu suchen.

Nach analoger Argumentation ist auch eine *photochemische Wirksamkeit der Carotinoide in der Pflanze in einer Reaktion von $Sens^{rad}$ mit O_2* und in deren Folgeprozessen zu suchen.

Die Reaktion von $Sens^{rad}$ mit O_2 als erste Dunkelreaktion des Sehvorganges wie als erste Dunkelreaktion einer photochemischen Leistung der Carotinoide in den Pflanzen führt ebenso wie bei Chlorophyll und den anderen O_2-übertragenden Photosensibilisatoren, also auch wie bei Vitamin A oder β-Carotin, zu einer energiereichen kurzlebigen Verbindung $Sens^{rad}\cdots O_2$. Diese hat folgende, hier wesentlichen Eigenschaften:

1. $Sens^{rad}\cdots O_2$ zerfällt rasch in exothermer Reaktion in O_2 und $Sens_{norm}$.
2. $Sens^{rad}\cdots O_2$ vermag auf geeignete Akzeptoren den O_2 zu übertragen unter Bildung von AO_2 und $Sens_{norm}$.
3. $Sens^{rad}\cdots O_2$ greift im Falle des Chlorophylls[1]),[3]) in der Pflanze in den Chemismus der Wasserphotolyse ein und liefert an ein red-ox-Ferment ein Reduktionsäquivalent für die fermentative CO_2-Reduktion $+ {}^1/_4\, O_2$.

Da die unter 3. aufgeführte Photolyse des Wassers nach meinen Ergebnissen eine über O_2-affine phototrop-isomere Diradikale ablaufende Zwischenreaktionskatalyse[1]),[3]) ist, liegt jedoch eine spezifische Leistung des Chlorophylls nicht vor. Die Spezifität dieser Leistung beruht vielmehr auf der Vereinigung von Chlorophyll mit einer *spezifischen Fermentkombination.* Hiernach können auch die *Carotinoide in Vereinigung mit einer solchen spezifischen Fermentkombination analoge photolytische Systeme in der Pflanze bilden, die die zur photosynthetischen Umkehr der Atmung benötigten Reduktionsäquivalente mit Hilfe des Lichtes erzeugen.*

Versucht man sich nun vorzustellen, wie in der Netzhaut $Sens^{rad}\cdots O_2$ in den Chemismus der Erregung des Sehnerven eingreift, so muß man von der Zusammensetzung der Nervensubstanz und deren chemischen Hauptreaktionen ausgehen. Hauptreaktion ist aber die Atmung, die größenordnungsmäßig für 1 g isolierten Nervs je Stunde 0,5 bis $2 \cdot 10^{18}$ Molekeln O_2 beträgt. Im Nerven liegt also eine vollständige Fermentausstattung der Zellatmung vor. Ein Schlüssel zu weiterem Verständnis findet sich nun in den mannigfaltigen Ergebnissen der "Comparative Biochemistry of Photosynthesis"[4]), für die in einem speziellen Falle S. OCHOA[5]) folgende kennzeichnende Formulierung gab: "the processes of both photosynthesis and chemosynthesis may represent reversals of the respiratory process not only from the standpoint of energy but also from the standpoint of enzymic mechanisms". Hiernach sind mögliche Übertragungsreaktionen von $Sens^{rad}\cdots$

O_2 (mit Akzeptoren oder dem Lichtempfänger selbst) für den Erregungsvorgang wenig wahrscheinlich. Besonders plausibel wird dagegen nun *eine den Photosynthesen in den Pflanzen weitgehend analoge über* $Sens^{rad}$ O_2 *ablaufende Photolyse, die den Sehnerven durch Zufuhr von Reduktionsäquivalenten unter Umkehr der Zellatmung erregt.* Dabei müßte das einem Reduktionsäquivalent entsprechend gebildete Oxydationsäquivalent nicht unbedingt als $^1/_4$ O_2 frei werden, sondern könnte ebenso auch zur Oxydation eines geeigneten Reduktionsmittels verwandt werden oder zur vorübergehenden Anreicherung eines oxydierenden Stoffes führen.

Die direkte chemische Untersuchung des gedachten Erregungsvorganges erscheint vorläufig aussichtslos. Der Umsatz an photosensibler Substanz ist nämlich selbst bei einer irreversiblen Umwandlung mit der Quantenausbeute 1 extrem niedrig, z. B. für $6{,}06 \cdot 10^{-8}$ $h\nu$/sec bei Mol.-Gew. 1000 nur 10^{-6} γ/sec. Wegen der Geschwindigkeit der auf die Bildung von $Sens^{rad}$ folgenden, zu Erregung und schließlicher Rückbildung von $Sens_{norm}$ führenden Zwischenreaktionen kann sich jeweils nur eine extrem niedrige stationäre Konzentration der Zwischenprodukte ausbilden, die wegen ihrer kurzen Lebensdauer ohnehin nicht in Substanz gefaßt und untersucht werden können.

Dennoch ist eine Lösung des Problems möglich. Auf Grund der den verschiedenen Nerven gemeinsamen Merkmale (Atmung, Steigerung von O_2-Verbrauch und Wärmeentwicklung nach der Erregung, Reizgesetze, Aktionspotentiale usw.) ist anzunehmen, daß die Erregung stets nach dem gleichen Prinzip erfolgt, und daß nur quantitative Unterschiede das Bild im einzelnen bestimmen. Daher ist es notwendig, das aus der obigen Formulierung der *Erregung des Nerven als einer durch Zufuhr von Reduktionsäquivalenten an ein red-ox-Ferment (z. B. ein Cytochrom) erfolgenden Umkehr der Atmung* hervorgehende System aufeinanderfolgender chemischer Prozesse hinsichtlich seiner Chemie und Kinetik wie seiner möglichen physikalischen Eigenschaften zu einer in sich geschlossenen Theorie der Nervenerregung zu vereinen. Diese darf in ihrer konsequenten Durchführung weder durch bisherige Vorstellungen noch durch vermeintlich entgegenstehende frühere Experimente modifiziert werden, damit eine klare experimentelle Entscheidung über ihre Richtigkeit, ihre Begrenzung oder Ablehnung herbeigeführt werden kann. Es muß jedoch verlangt werden, daß die neue Vorstellung zunächst mindestens dem Sinne nach ebenso die elektrophysiologischen Phänomene wie die sonstigen physikalischen und chemischen Veränderungen des Nerven bei Erregung und Erholung erfaßt und auch Vorstellungen über die Weiterleitung der Erregung ermöglicht.

Die bisherige Prüfung am experimentellen Material der Nervenphysiologie[6]) zeigt bereits, daß die neue Vorstellung die mit Erregung und Erholung des Nerven verbundenen chemischen Veränderungen (Atmung und Wärmebildung, Einfluß der O_2- und CO_2-Konzentration, Refraktärität, Akkommodation, Summation unterschwelliger Reize, Rhythmizität, Aktionssubstanzen, Wanderung von K^+-Ionen, Leitung, auch saltatorische Leitung usw.) und elektrischen Erscheinungen (kathodische Erregung = Zufuhr von Reduktionsäquivalenten, anodische bzw. oxydative Erholung = Wegnahme von Reduktionsäquivalenten, Aktionspotentiale, A. V. HILLsche Konstanten, Rheobase, Leitung, auch sa.tatorische Ltg., Alles-oder-Nichts-Prinzip als Grenzfall, usw.) in überraschendem Umfange vereinigt.

Bei O_2-Mangel im Auge verschwindet zuerst der rasche Teil des Aktionspotentials, wobei zugleich auch das Sehvermögen zu erlöschen scheint. Die Kinetik der zur Erregung des Sehnerven führenden Photoreaktion zeigt in Übereinstimmung mit der Erfahrung eine mit zunehmendem Grade der Erregung abnehmende Quantenausbeute und zugleich bis zu einem Grenzwert zunehmende Bild- bzw. Aktionsstromverschmelzungsfrequenz. Ich kann daher nicht mehr daran zweifeln, daß das für die Erregung der Nerven und damit das für den Spezialfall der Erregung des Sehnerven entwickelte neue Bild im wesentlichen richtig ist.

Für die mannigfaltigen Leistungen der Nerven — angefangen von der Entstehung der Erregung in den sensiblen Endorganen und an anderen Orten, der Fortleitung der Erregung bis zu deren Umwandlung in Erfolge verschiedenster Art z. B. in den Muskeln, in den Synapsen, in der Zentrale — ergibt sich nun in jedem einzelnen Falle ein Wettlauf zahlreicher konkurrierender chemischer Reaktionen, dessen Ausgang bereits durch minimale physikalische oder chemische Veränderungen beeinflußt werden kann.

Ausführliche Mitteilungen folgen.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen am 9. März 1953.

[1]) SCHENCK, G. O.: Naturwiss. **35**, 28 (1948). — Z. Naturforsch. **3b**, 59 (1948). — Angew. Chem. **61**, 332 (1949). — Z. Elektrochem. **55**, 505 (1951); **56**, 855 (1952). — SCHENCK, G. O., u. K. G. KINKEL: Naturwiss. **38**, 355, 503 (1951).

[2]) Für experimentelle Mitarbeit habe ich besonders zu danken den Herren E. FINGER, K. G. KINKEL und K. H. MEYER.

[3]) In allen Einzelheiten dargestellt in G. O. SCHENCK: Naturwiss. **40**, 205 (1953).

[4]) Für eine zusammenfassende Darstellung siehe C. B. VAN NIEL in Photosynthesis in Plants, S. 437—495. Ames Iowa: Iowa State College Press 1950.

[5]) OCHOA, S.: Currents in Biochem. Res. D. E. Green Ed., S. 165—185. 1946.

[6]) Für einen Überblick siehe z. B.: REIN, H.: Einführung in die Physiologie des Menschen, 9. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1948. — MURALT, A. v.: Die Signalübermittlung im Nerven. Basel 1946. — FRANCK, U. F.: Elektrochemische Modelle zur saltatorischen Nervenleitung. Z. Elektrochem. **55**, 535 (1951). — LULLIES, H.: Über Reizgesetze und unsere Vorstellungen von den Vorgängen bei der Erregung des Nerven. Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **47**, 2 (1952). — STÄMPFLI, R.: Bau und Funktion isolierter markhaltiger Nervenfasern. Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **47**, 70 (1952). — GRANIT, R.: The organization of the vertebrate retinal elements. Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **46**, 31 (1950). — OPITZ, E., u. M. SCHNEIDER: Über die Sauerstoffversorgung des Gehirns und den Mechanismus von Mangelwirkung. Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmakol. **47**, 126 (1950).

Die lebensmittelchemische Wissenschaft, ihre Aufgaben und Erfolge.

Von W. DIEMAIR, Frankfurt a. M.*)

In einer Zeit der rastlos vorwärtsstrebenden Forschung und der Erkenntnis physikalischer, chemischer, physiologischer, biologischer und technischer Zusammenhänge erscheint es angebracht, Rückblick und Ausschau zu halten auf einen Wissenschaftszweig, der sich in einer gewaltigen Entwicklung befindet. Die Dynamik neuzeitlicher naturwissenschaftlicher Erkenntnisse hat auch die Lebensmittelwissenschaft erfaßt, die in engster Verbindung mit dem Leben steht und sich mit der Zusammensetzung und den Veränderungen jener Naturstoffe befaßt, die, aus dem Tier- und Pflanzenreich stammend, als Nahrung zur Aufrechterhaltung des Lebens dienen. So eröffnet sich gerade auf diesem Gebiet in engster Zusammenarbeit mit der Physik, Medizin, Zoologie, Botanik eine Fülle von Möglichkeiten der Durchdringung und Ergänzung von Wissenschaft und Praxis. Die Lebensmittelchemie ist den Bedürfnissen einer ganz bestimmten Praxis entsprungen, nämlich die Reinheit und Unverfälschtheit eines Lebensmittels zu erkennen. In jüngster Zeit hat nun die Erforschung der Vorgänge bei der Entstehung, Verarbeitung und Erzeugung, also die physikalisch-technologische Aufgabe, unter dem

*) Auszug aus einem Vortrag, der anläßlich der Auswärtigen Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 18. Juli 1952 in Stuttgart gehalten wurde.

Blickwinkel biologischer und chemischer Einflüsse an Umfang und Bedeutung zugenommen; Güte und Beschaffenheit eines Lebensmittels hängen von der technologischen Gestaltung und Lenkung der stoffverändernden Einflüsse ab. Man kann daher die Lebensmittelchemie im Sinne B. BLEYERs als eine Wissenschaft bezeichnen, die gewissermaßen zwischen Kochbuch und physiologischer Chemie, zwischen abstrakter chemischer Stoffwissenschaft und der vielfach laienmäßigen, verzerrten Auffassung von der Chemie, zwischen Botanik und Gartenbau, zwischen Volkswirtschaft und einfacher Einkaufslehre, zwischen Luxusernährung des einzelnen, der Diäternährung des Kranken, der Massenverköstigung und den Erfahrungen der Haushaltsküche steht. Die Erfahrungen auf diesem Gebiet sind noch nicht zu einer wissenschaftlichen Einheit zusammengeschmolzen, sie sind noch lückenhaft und einer Verfeinerung und Erweiterung bedürftig; allein es zeichnen sich bereits Wege und Zielrichtungen ab, die zur Festigung der Grundlagen der Erforschung der bei der Gewinnung, Verwertung, Aufbewahrung und Haltbarmachung ablaufenden Vorgänge dienen. Dieses weit ausladende Wissensgebiet, das sich mit der wichtigsten Frage, nämlich mit der Ernährung des Menschen befaßt, kann aber nur dann in seiner ganzen Breite und Tiefe erkannt werden, wenn Lehre und Forschung imstande sind, Wege und Arbeitsweisen klar zu umreißen und die Vielzahl der Probleme sowohl vom Standpunkt der hier notwendigen subtilen Analytik als auch von demjenigen neuzeitlicher chemisch-physiologischer Erkenntnisse her anzugreifen. Damit ist aber das Wesen des Stoffwechsels und das der damit verbundenen Ernährung klar einbezogen. Der Weg dazu geht über eine lückenlose chemische Grundausbildung des Nachwuchses, der nur durch eine gesteigerte Vertretung des lebensmittelchemischen Faches an Universität und Hochschule erreicht werden kann. Es stellt die Lebensmittelchemie mit Recht ein klassisches Beispiel für die gegenseitige Durchdringung von Wissenschaft und Praxis dar, das mit seiner hygienischen Ausrichtung auch zugleich ein Teilgebiet der medizinischen Wissenschaft, die Ernährungslehre, berührt; hier treten gewisse Beziehungen zur Biochemie und physiologischen Chemie unverkennbar auf.

Will man den derzeitigen Stand der lebensmittelchemischen Forschung in groben Zügen umreißen, so muß man kurz Rückschau halten auf ihre Anfänge, um die Fragen der Jetztzeit verständlicher zu machen.

Wenn auch bekannt war, daß zur Erhaltung des Lebens eine Reihe von Stoffen benötigt würden, so lagen doch keine Kenntnisse über Nahrung und Ernährung, über die stoffliche Zusammensetzung und den Bedarf an diesen Stoffen in qualitativer und quantitativer Hinsicht vor, ganz zu schweigen von deren Umsetzungen. Die systematische Forschung ist mit dem Namen PRIESTLEY und SCHEELE (Entdeckung des Sauerstoffs) und LAVOISIER (Zusammenhänge zwischen der Sauerstoffaufnahme, dem Verbrauch der Nahrung und der Entstehung der tierischen Wärme) verbunden. Vor knapp hundert Jahren veröffentlichte J. MOLECHOTT die Arbeiten „Die Physiologie der Nahrungsmittel" und „Die Lehre der Nahrungsmittel für das Volk" und brachte somit zum erstenmal eine zusammenfassende Darstellung über Ernährungsfragen. Von dem damals gewaltigsten Chemiker J. v. LIEBIG wurden die Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet fortgesetzt und von ihm als dem Bahnbrecher der wissenschaftlichen Ernährungslehre der Satz geprägt: „Stoffwechsel, mechanische Kraftäußerung und Sauerstoffaufnahme stehen im Tierkörper in so enger Beziehung zueinander, daß man die Quantität von Bewegung und die Menge des umgesetzten belebten Stoffes in ein Verhältnis setzen kann mit einer gewissen Menge des von dem Tier in einer gegebenen Zeit aufgenommenen Sauerstoffes." J. v. LIEBIG, J. KÖNIG, M. v. PETTENKOFER, C. v. VOIT, H. v. HELMHOLTZ und E. PFLÜGER beschäftigten sich von der chemisch-physiologischen Seite her mit den Lebensmitteln, indem sie Angaben über den Wert der einzelnen Lebensmittel und ihre Grundstoffe: Kohlenhydrate, Eiweiß, Fette und Salze machten und die Zusammenhänge zwischen Wärmebildung im Organismus und Nahrungsverbrauch der Zellen aufdeckten. Die Wärmebildung war für sie eine notwendige Folge des Stoffumsatzes, aber nicht ein „regulierendes Prinzip". Als dann R. MAYER den genialen Gedanken aussprach, daß in der unbelebten Natur die Gesamtheit aller aufgewandten Energien gleich der Gesamtheit aller entstehenden Energien sei, führte M. RUBNER anfangs der 80er Jahre den überzeugenden Beweis für die Gültigkeit des MAYERschen Wärmesatzes, indem er den Energiegehalt der Nährstoffe als maßgeblich herausstellte und somit die energetische Betrachtungsweise begründete und zugleich diejenige der Vertretbarkeit der einzelnen Hauptnährstoffe untereinander (Gesetz der Isodynamie). Die neuzeitliche Lehre forderte nun die nährstoff- und energiemäßig ausreichende Zusammensetzung, während die biochemische Tatsache, daß jedes Zelleben einen Energieverlust zur Folge hat und dieser Verlust durch Zufuhr potentieller Energien ersetzt werden muß, noch nicht erkannt war. Diese rein mechanistische Vorstellung hat aber keine Berechtigung mehr, seit man durch die zwangsläufigen Mangelerscheinungen bei Millionen von Menschen nach den Kriegen erkannt hat, daß der Organismus nicht nur eine energetisch ausreichende Nahrung zur Aufrechterhaltung seines Stoffwechselgeschehens benötigt, sondern einer Aktivierung durch Wirkstoffe bedarf, die nur in kleinsten Konzentrationen wirksam, als Biokatalysatoren die spezifische Zellarbeit zu steuern vermögen.

Abseits von dem historischen Begriff des summarisch nach seinem Kalorienwert bemessenen Lebensmittels fängt die moderne Lebensmittelchemie an, tiefer in das Getriebe des lebendigen Körpers hineinzuschauen und in experimentell gesicherten Beweisarbeiten zu zeigen, wie sich aus wissenschaftlicher Begründung von Thesen allgemein gültige Ergebnisse erhalten lassen. Hier setzen nun die Aufgaben der Lebensmittelanalytik und der Lebensmitteltechnologie ein mit dem Ziel, die Lebensmittel „gleichsam als eine Episode im Aufbau, Umbau, Abbau des organischen Materials zu betrachten (K. TÄUFEL) und Kenntnisse zu sammeln über ihre Herkunft, Auswirkung und technologische Behandlung".

Auf die sehr interessierenden Einzelheiten läßt sich nicht eingehen. Es sei aber in großen Zügen auf Beispiele hingewiesen, die einen Einblick in die lebensmittelwissenschaftlichen Arbeiten ermöglichen.

Ein besonders gutes Beispiel der chemisch-dynamischen Betrachtung bietet die fortschreitende Auf-

klärung des Kohlenhydratstoffwechsels. Beim stufenweisen Abbau der Glukose bis zur Milchsäure (die zur Brenztraubensäure dehydriert werden kann) wird, wenn auch in kleiner Menge, Energie frei. Dieser Betriebsstoffwechsel, der für die Bildung von Körperwärme und den Ablauf der Muskelarbeit bedeutungsvoll ist, konnte in den letzten Jahren durch die Anwendung von radioaktiven Isotopen in den einzelnen Phasen mit Sicherheit aufgeklärt werden. Hexosemono- und -diphosphorsäure, Glycerinphosphorsäure und Adenosinphosphorsäure wurden als Produkte enzymatischer Synthese unter Einbezug von radioaktiven Isotopen beobachtet (K. PARNAS, G. HEVESEY und R. SCHULER). Solche reversiblen Vorgänge finden sich überall dort, wo es zur Ausbildung eines Reaktionsgleichgewichtes kommt und die Endprodukte der Reaktion wieder zu Ausgangsprodukten werden. Höhermolekulare Substanzen werden im stufenweisen Abbau zu niedrigmolekularen Zwischenprodukten abgebaut, die zu Aufbaustoffen umgeprägt werden müssen. Hier seien für den Zuckerstoffwechsel die Zwischenprodukte herausgegriffen: Aldose ⇌ Ketose, Glukose ⇌ Glykogen, Milchsäure ⇌ Brenztraubensäure und ähnliche Reaktionsprodukte. So konnte also mit radioaktivem ^{32}P der dynamische Gleichgewichtszustand der Kohlenhydrate und ihrer intermediären Abbauprodukte unter Beweis gestellt werden. Dasselbe gelang auch für solche als Endprodukte des Stoffwechsels ausgeschiedene Stoffe: Harnstoff, Harnsäure, Kohlensäure, die mit Hilfe von ^{13}C verfolgt werden konnten.

Von dem *Kohlenhydratstoffwechsel* (Betriebsstoffwechsel) unterscheidet sich der *Wachstums-* und *Regenerationsstoffwechsel* zum Zwecke des Substanzauf- und -umbaues. Hier findet die Umprägung der mit der Nahrung aufgenommenen Eiweiß- und Fettstoffe zu körpereigenen Substanzen statt unter Zuhilfenahme jener Biokatalysatoren, die eine zersetzende und synthetisierende Funktion und dank ihrer strengen Spezifität und Differenziertheit eine steuernde Funktion ausüben. Man erkennt jetzt grundsätzlich die Stufen in diesem verwickelten Ablauf, der im wesentlichen in jüngster Zeit aufgeklärt werden konnte.

Auch beim *Protein*stoffwechsel, der sich über die einfachen Bruchstücke, die Aminosäuren, vollzieht, hat man interessante Beobachtungen gemacht. Die reversiblen Reaktionspaare: Alanin ⇌ Brenztraubensäure, Amino-dicarbonsäure ⇌ Keto-dicarbonsäure, Benzylalanin ⇌ Brenztraubensäure u. a. wurden aufgefunden und dabei die nach vollzogener Desaminierung beobachteten Zwischenprodukte als identisch mit den Kohlenhydratstoffwechselprodukten gefunden.

In das Gebiet der Feinregulierung der Stoffwechselvorgänge gehört auch der *Fettstoffwechsel*, bei dem grundsätzlich zwischen dem Depotfett und dem Organfett unterschieden werden muß. Das Depotfett ist in seinem Bau viel weniger spezifisch als das Organfett. Letzteres ist von hoher Bedeutung für den Aufbau der Zellen und damit auch für ihre Funktion; somit muß das Organfett organ- und artspezifisch sein und sich in einem ständig dynamischen Zustand befinden. Während das Organfett nach Art und Zusammensetzung konstant ist, wechselt die Zusammensetzung des Depotfettes. Gerade die Aufgabe zur Leistung spezifischer Zellarbeit und die Voraussetzungen einer für den Zellaufbau notwendigen Substanz macht einen dauernden Auf- und Umbau und eine Umwandlung der Fettsäuren notwendig. Neue und befruchtende Anregungen gingen hier von der physiologischen Chemie aus und führten zu überzeugenden experimentellen Ergebnissen. Man hat beim Fettstoffwechsel einmal die hohe Bedeutung der Phosphatide und der Cholesterinester als Transportsubstanzen erkannt und zum anderen die möglichen Abbauprinzipien, die zu einer Verkürzung der C-Ketten führen. Die Möglichkeiten des Abbaues am β- oder ω-Kohlenstoffatom und diejenige der multiplen alternierenden β-Oxydation wurden zur Diskussion gestellt (K. LANG) und haben ihre Bedeutung insofern, als experimentell die beim Fettsäurestoffwechsel auftretenden Endprodukte aufgezeigt werden konnten.

Mit Hilfe der gefestigten Erkenntnisse über den Bau-, Betriebs- und Wachstumsstoffwechsel über die physiologische Umkehrbarkeit einer großen Zahl intermediärer Zwischenprodukte ist das dynamische Ineinandergreifen der Kohlenhydrat-, Eiweiß- und Fettstoffe im wesentlichen geklärt und die von R. RUBNER behauptete Isodynamik, die Vertretbarkeit der einzelnen Hauptnährstoffe untereinander, überzeugend bewiesen worden.

Wenn schon der Gesamtorganismus nicht mehr als eine kalorische Maschine aufzufassen ist, sondern als ein Werk feinst abgestimmter fermentativ-chemisch subtil gesteuerter Zelleistungen, so ist es naheliegend, daß die Lebensmitel nicht nach dem Kaloriengehalt bewertet werden können. Die neuzeitliche Ernährungslehre baut sich vielmehr auf stoffwechselphysiologischen Beobachtungen auf. Die frühere Auffassung, daß die Ausnutzbarkeit der Eiweißstoffe durch ihren kalorischen Wert charakterisiert sei, ist widerlegt durch die groß angelegten Versuche amerikanischer Autoren (RÖSE und Mitarbeiter), die für den Aufbau, die Energieerzeugung und zahlreiche Sondererscheinungen im Stoffwechsel die Bausteine des Proteins (Aminosäuren) verantwortlich machen. Lebenswichtige, vom Körper nicht synthetisierbare Aminosäuren (exogene, essentielle) bestimmen die biologische Wertigkeit eines Eiweißstoffes und dessen Ausnutzbarkeit je nach ihrer tierischen und pflanzlichen Herkunft. Die biologisch unterscheidbare Wirkung von zwei Gruppen von Fettsäuren wurde vor kurzem bewiesen (R. T. HOLMAN) und damit auch die biologische Wertigkeit der Fettstoffe dargetan. Die Linolensäure und Säuren mit sechs Doppelbindungen regen das Wachstum an. Was für die Eiweißstoffe und Fettsäuren gilt, scheint auch eine Gültigkeit für die Kohlenhydrate zu haben, nachdem vor kurzem die Bevorzugung der Fruktose gegenüber der Glukose im Stoffwechselgeschehen bewiesen werden konnte.

Wenn im Vorstehenden, nur an der Grenze der behandelten Dinge bleibend, die noch vielfach umstrittenen Fragen der physiologisch-chemischen Auswirkungen der Lebensmittel und ihrer Bestandteile behandelt wurden, so mag doch der feste Eindruck entstehen, daß der Lebensmittelchemiker die Lebensmittel aus einer „*Ganzheitsbetrachtung*" heraus beurteilen und bewerten muß.

So ist es möglich, neue Wege der analytischen Beurteilung zu finden und mit diesen Beurteilungsmöglichkeiten neue Gesichtspunkte und Ziele in der Aufbereitung, Lagerung und Vorratshaltung aufzuzeigen,

d.h. richtungweisend zu sein für die lebensmitteltechnologisch vollwertige Gewinnung und Erhaltung der Nahrung.

Somit erhebt sich in konsequenter Folge die Forderung an die Lebensmittelanalytik, mit sicheren Methoden einen tieferen Einblick in die stoffliche Art der Lebensmittel zu gewinnen, über die Verteilung der Inhaltsbestandteile und ihren kolloid-chemischen Zustand, über die Bindungsarten sowie überhaupt über den „vitalen" Charakter der einzelnen Stoffe, die bisher notgedrungen nur gruppenweise erfaßt wurden.

Betrachtet man die stoffwechsel-chemischen Beziehungen zwischen den drei Hauptnährstoffen und die hier entstehenden intermediären Produkte, so kann man schon sagen, daß trotz ihrer kaum übersehbaren Vielgestaltigkeit vom Standpunkt der Analytik aus manche Erfolge zu verzeichnen sind. Es sei hier nur auf die überzeugenden Arbeiten auf chromatographischem Gebiet hingewiesen, die zur Trennung und Charakterisierung von Aminosäuregemischen dienen und eine relativ einfache Methode und apparative Ausgestaltung verlangen. Aus der Statistik der Analysen wird nunmehr klar, in welcher Menge und Art die Aminosäuren in Eiweißstoffen vorkommen und welche Bedeutung z.B. die S-haltigen Aminosäuren Methionin und Cystein als unentbehrliche Bausteine der Ernährung dienen; man kennt den Weg des Überganges von Methionin zu Cystein über das Homocystein. Die weite Verbreitung der schwefelhaltigen Aminosäuren in tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln wurde neuerdings in einer groß angelegten Versuchsreihe aufgezeigt (I. SCHORMÜLLER). Auf die Bedeutung des S-Stoffwechsels im Zusammenhang mit dem schwefelhaltigen Vitamin B_1 (Aneurin) sei nur kurz hingewiesen. Ohne Zweifel hat die ausgedehnte Forschung weitestgehend zur Anregung des Glutaminsäurestoffwechsels beigetragen, einer bisher wenig beachteten, natürlich vorkommenden Aminosäure, die leicht in Leber, Niere, Muskel und Gehirn dehydriert werden kann. Durch das Glutaminsäuredehydrasesystem wird die Glutaminsäure zur Ketoglutarsäure und Ammoniak dehydriert, ein reversibler Vorgang. Seit Jahren kennt man die Glutaminsäure als Bestandteil von Würzen, Fleischextrakten als zusagenden natürlichen Duft- und Geschmacksstoff und weiß, daß sie durch Freilegung beim chemischen oder chemisch-enzymatischen Abbau von Eiweißstoffen entsteht (K. SCHILLER).

Solche neuen analytischen Ergebnisse lassen sich noch vermehren durch Beispiele aus dem *Fettgebiet*, auf dem auch mit gutem Erfolg der Einbezug isotop markierter Substanzen und der Fettsäureauf- und -abbau nach dem erwähnten multiplen, alternierenden Prinzip über Essigsäuren ziemlich klar gestellt werden konnte (H. P. KAUFMANN). Aber auch die verfeinerte Analysenmethodik, der Ausbau von Mikromethoden (H. P. KAUFMANN, G. GORBACH) läßt eine viel differenziertere Analyse im biologisch empfindlichen Material zu und gestattet, über Verteilung und Vorkommen sichere Angaben zu machen.

Das gleiche gilt auch für die die Fette regelmäßig begleitenden Lipoide, die als „nicht flüchtige Substanzen" des Pflanzen- und Tierorganismus beschrieben werden, und die wegen ihrer Löslichkeit in Fetten und Wachsen sowie in Fettlösungsmitteln fast immer mit den genannten Hauptgruppen in Mischung vorkommen (W. HALDEN), das sind: Glyceridfette, -öle, Wachsalkohole, -ester, Phosphatide, Kohlenwasserstoffe, Sterine, Steroide, Lipochrome, fettlösliche Vitamine. Als Eiweiß-Kohlenhydrat-Fett-Symplex spielen sie eine Rolle, sie fungieren gewissermaßen als permeabilitätsregulierendes Prinzip, als Zwischenträger des Fettstoffwechsels, indem sie durch ihre Neigung zur Emulsionsbildung wirken.

Bei der Orientierung solcher physiologisch bedeutender Stoffe muß auch auf solche eingegangen werden, die in den letzten Jahren besonders untersucht wurden, da sie eine antioxygene Wirkung gegenüber dem Fettverderben zeigen; es sind dies die Antioxydantien oder Inhibitoren.

Von der lebensmittelchemischen Seite her wird die Forderung auf einen genügenden Vorratsschutz der Fette und fetthaltigen Lebensmittel erhoben. Dazu dienen solche Antioxygene oder Inhibitoren, die gesundheitlich unbedenklich sein sollen. Die künstlichen Antioxygene mit einer ausgeprägten Reduktionswirkung: Phenole, Hydrochinone, mehrbasische aliphatische Säuren interessieren hier weniger als die natürlichen, welche in den letzten Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen waren. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Chemismus der Wirkungsweise dieser Stoffe gewidmet, doch bestehen heute trotz des sehr umfangreichen experimentellen Materials noch keine gefestigten Vorstellungen. Fest steht nur, daß eine Vielzahl von Umsetzungen stattfindet, und daß der erste Angriff des Sauerstoffs eng verbunden ist mit Nebenreaktionen: Isomerisierung, Molekelaufbau und -abbau. Man ist der Auffassung, daß es primär zur Bildung von Fettsäureradikalen kommt, welche durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einer reaktiven Methylengruppe zustande kommt. Als Folgereaktion kommt es durch Wanderung der Lückenbindung zu konjuenen Systemen[1]) und zur Bildung von Hydroperoxyden. Photolytisch, thermisch oder durch Metallspuren sind diese Reaktionen beeinflußbar. Alle diese Umstände, welche das Fettverderben zu beeinflussen vermögen, müßte das antioxygene System verhindern.

Im Rahmen dieser Ausführungen kann auf die Erwähnung jener in der Lebensmittelherstellung volkswirtschaftlich bedeutsamen Stoffe nicht verzichtet werden, deren industrielle Verarbeitung engstens mit der chemischen Grundlagenforschung zusammenhängt, wie dies bei den *synthetischen* Speisefetten der Fall ist. Diese aus der Paraffinoxydation anfallenden Fettsäuren werden unter Luftausschluß fraktioniert und hierauf mit Glycerin verestert. Die mit 10 bis 18 C-Atomen (geradzahlige und ungeradzahlige, unverzweigte und verzweigte Ketten) ausgestatteten Fettsäuren unterscheiden sich von den natürlichen Fetten durch eine ungerade Zahl von C-Atomen, so daß die immer wieder diskutierte Frage nach der Resorption und Verdaulichkeit eines synthetischen Fettes aufgeworfen wurde. Das synthetische Fett, eine weiße, geruchlose, geschmacklose Masse von der Konsistenz von Schweineschmalz (fälschlicherweise „Kunstbutter" genannt) mit einem Schmelzpunkt von 38° C

[1]) Ein konjuenes System ist ein solches mit konjugierten Doppelbindungen. Dieses ist besonders reaktionsfähig, addiert die verschiedensten Reagenzien und neigt zur Polymerisation. Große Bedeutung hat dieses System bezüglich der Affinitätsverhältnisse bei Lückenbindungen. So kann die Addition zweier einwertiger Gruppen an verschiedenen Stellen erfolgen.

kann bedenkenlos bis zu Mengen von 50 bis 100 g/Tag genossen werden, wie die langjährigen physiologischen Untersuchungen eindeutig und überzeugend beweisen.

Neben diesen Fetten sind die in der Pharmazie und Lebensmittel-Industrie vielfach mit gutem Erfolg verwendeten Fette zu erwähnen, die aus Glycerin und natürlichen Fettsäuren als Fette von kakaobutterähnlicher Konsistenz gewonnen werden. Sie werden bisweilen zur Verfälschung von Kakaobutter herangezogen. Diese und die tropischen Fette (*Tenkawangfett* und *Illipébutter*) stellen ein beliebtes Fälschungsmittel dar und sind innerhalb gewisser Konzentrationsbereiche durch ihr Verhalten im UV-Licht, durch die Reibeprobe und durch die überhöhten Jodzahlen von echter Kakaobutter unterscheidbar.

Bei der immer mehr vorwärts schreitenden erfolgreichen großtechnischen Verarbeitung von tierischen und pflanzlichen Ölen nimmt es nicht wunder, daß die neuzeitliche Destillationstechnik auch eigene Wege ging und von der normalen Vakuumdestillationstechnik zur *Molekular*-Destillation (Freiwegdestillation)[1]) überging. Trotz erheblicher Nachteile (unvollkommene Fraktionierung, ungünstiger thermischer Effekt) hat diese Einwirkung große Vorteile, denn sie bietet eine sichere Destillation für Substanzgemische, die in anderen Trennungsverfahren nicht oder nur schwierig abgeschieden werden können. Schneller Durchsatz, geringe thermische Belastung, keine Aufspaltung der Molekelverbände sind die Ursachen zu den guten Erfolgen der Molekulardestillation in der präparativen Chemie. Es gelang die Reinigung und Reindarstellung hochempfindlicher Stoffe (Biotin, Vitamin E), die Entsäuerung von Ölen und Fetten, die Abscheidung von Vitamin E aus Sojamehl, die Auftrennung von Fischölen zur Gewinnung von Cholesterin, die Auftrennung von Annattofarbstoff zu Einzelkomponenten. Die modernen Einrichtungen beliebig großen Ausmaßes, die mit Durchsätzen bis zu 750 kg/Std arbeiten, eröffnen neue Perspektiven auf dem lebensmittelchemischen Gebiet.

Neben diesen apparativen Einrichtungen sind noch diejenigen erwähnenswert, die einer verändernden chemischen Beeinflussung eines Stoffes von hoher physiologischer Bedeutung dienen, z.B. die Milchbestrahlung zur Rachitisprophylaxe.

Von wesentlicher Bedeutung für den Bestrahlungserfolg ist die Beobachtung, daß die optimale Wirkung für die antirachitische Aktivierung am fließenden Film erreicht wird.

Zur Ausbildung eines solchen Milchfilms wurden verschiedene Zulaufsysteme entwickelt. Bei der Neukonstruktion handelt es sich um ein horizontal gelagertes zylinderförmiges Gefäß. Dieses ist mit einem Deckel verschlossen, der in der Längsachse einen Quarzbrenner trägt. Die Filmdicke der einströmenden Milch beträgt 0,2 bis 0,5 mm, die Bestrahlungszeit (Licht mit Wellenlänge von 2550 bis 3000 Å) etwa 0,5 sec. Der Vorgang wird von einer Reihe selbsttätiger Regulierungseinrichtungen überwacht. Neben den regulierbaren Faktoren: Luft, Temperatur, Lichtstärke, Milchzulauf und Milchfilmbildung bestimmen den Aktivierungseffekt noch andere natürliche Umstände, nämlich die Beschaffenheit und die Zusammensetzung der Milch, die wiederum von der stallmäßigen Gewinnung und Aufbereitung abhängig ist. Die neueste, in Schweden gebrauchte Einrichtung arbeitet nach dem Zentrifugalprinzip und mit einer Niederdruckquecksilberlampe (K. SCHEER, W. DIEMAIR).

Bei der Aktivierung werden Mengen zwischen 15 bis 22 γ Vitamin D_3 aus dem 7-Dehydrocholesterin gebildet, Mengen, die man mit Sicherheit auf chemischem Wege nachweisen und bestimmen kann (W. DIEMAIR und G. MANDERSCHEID-SCHWINDLING).

In diesem Zusammenhang sind auch jene Stoffe zu erwähnen, deren Veränderung durch physikalische Beeinflussung einen stofferhaltenden Einfluß auf Lebensmittel auszuüben vermögen, und die in großem Umfang in der Lebensmitteltechnik Anwendung finden. Solche Stoffe gehören ausschließlich zur Gruppe der Kohlenhydrate, dienen als Stabilisierungs- und Verdickungsmittel und sind teils natürlicher und teils künstlicher Herkunft. Es sind dies einmal die aus der Cellulose gewonnenen Derivate, die in der Kosmetik, in der Textilindustrie, in der Farben- und Anstrichtechnik als Schutzkolloide und Verdickungsmittel Eingang gefunden haben und deren Verwendung in der Eiscreme-, Marmeladen-, Getränke-, Konservenindustrie angestrebt wird. Hier handelt es sich um Celluloseäther (Trimethyl-äthyl-benzyl-Cellulose) und die Na-Salze eines mit den Carboxylgruppen verätherten Polyglucosids (Carboxymethyl-Cellulose CMC). Ein ebenso hoch quellfähiger Stoff ist das Ultraamylopektin (Natriumamylopektinglykolat), das durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Stärke erhalten wird. Alle diese Stoffe sind makromolekular im Sinne STAUDINGERS, und ihre hohe Viskosität kann durch ihren Aufbau als Fadenmolekel erklärt werden. Zu diesen Verdickungsmitteln zählt auch die neuerdings aufgefundene *Algin*-Säure und deren Salze, die Alginate, welche aus Braunalgen der Fucus- und der Laminariaarten gewonnen werden und zur Erstellung neuester Industrieanlagen führten (Norwegen, England, Deutschland).

Auch die Färbung von Lebensmitteln, eine in allen Ländern verbreitete Maßnahme, sei erwähnt. Der Deutsche Forschungsrat, Fachkommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoffproblems, hat eine Einteilung der zu verwendenden Farbstoffe in *bedenkliche* und *unbedenkliche* getroffen und Wege der Herstellung und Verarbeitung von natürlichen Farbstoffen (Carotinoide) gezeigt. Hier kann nochmals die Molekulardestillation zum Zwecke der Auftrennung von natürlichen Farbstoffgemischen, z.B. Annattofarbstoff (DIEMAIR-ZACHARIAS) erwähnt werden.

Es ist erwiesen, daß Lebensmittel nur eine sehr beschränkte Lebensdauer besitzen; daher wird von der wirtschaftlichen und versorgungstechnischen Seite her verlangt, für Maßnahmen zu sorgen, die eine längerfristige Haltbarmachung, Lagerung und Vorratspflege gewährleisten. Nirgends tritt die Notwendigkeit, durch sicher arbeitende Maßnahmen Lebensmittel gegen unerwünschte physikalisch-chemische Einflüsse sowie gegen ebensolche mikrobiologischer Art durch geeignete Hilfsstoffe oder Verfahren zu schützen,

[1]) Die Bezeichnung Molekulardestillation rührt daher, daß bei diesem Trennungsvorgang die Molekularbewegung der Dampfmolekeln ausgenützt wird. Die Molekulardestillation unterscheidet sich von der normalen Vakuumdestillation durch die Anwendung extrem niederer Drucke (10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg) und durch die somit bedingte Besonderheit des Destillationsvorgangs und -verfahrens. Bei der Molekulardestillation erfolgt die Verdampfung auf der Oberfläche des filmartig verteilten Destillationsgutes und die Kondensation an einer benachbarten Kühlfläche.

stärker hervor, als auf dem Gebiet der Frischhaltung. Unsere Nahrung als ein vielseitiges Gemisch von Bestandteilen verlangt eine besondere Auswahl von Einrichtungen und Verfahren, um so mehr als jedes Lebensmittel bei der Lagerung Veränderungen erleidet, die sinnesphysiologisch und ernährungsphysiologisch oder aber durch ihre physikalische Beschaffenheit (Konsistenz) auffallen. Man hat daher die verschiedensten Verfahren *physikalischer Art*: Kühlen, Gefrieren, Trocknen, Eindicken, Filtrieren, Sterilisieren, und *chemischer Art*: Pökeln, Räuchern, Ansäuern, Zuckern, und schließlich die Anwendung von Lichtstrahlen sowie von geeigneten Verpackungs- und Umhüllungsstoffen geschaffen, die für sich oder in Kombination miteinander eine weitgehende Haltbarkeit der Lebensmittel gewährleisten. Es kann nicht geleugnet werden, daß allen diesen Verfahren Vorteile und Nachteile gegenüberstehen, und daß die moderne Technik bestrebt ist, Methoden zu entwickeln, wie z. B. Gefrierverfahren oder aber die neuzeitliche Gefrier-Vakuum-Trocknung, die eine uneingeschränkte Haltbarkeit gewährleistet. Letztere wird in einem gewaltigen Umfang betrieben (R. PLANK, E. W. FLOSDORF) und in den USA. großtechnisch weiter entwickelt. Sie dient zur Trocknung von Seren, Bakterien, Drüsenextrakt, Blutplasma, Organsäften, Milch, Kaffee usw. Die hierbei erhaltenen pulverförmigen Stoffe machen nur bei der Lagerung gewisse Schwierigkeiten, da sie ob ihrer großen Hygroskopizität eine völlig luftdichte Verpackung verlangen. Mit der technischen Vervollkommnung und maschinell-wirtschaftlichen Durchbildung dieses Verfahrens der Konservierung können normalwertige Produkte in die Versorgung des Lebensmittelmarktes eingeschleust werden und somit eine Überbrückung des jahreszeitlich bedingten unterschiedlichen und unregelmäßigen Anfalles von Lebensmitteln ermöglichen.

Aus der Fülle und Mannigfaltigkeit der behandelten Fragestellungen, die nicht im entferntesten den Anspruch auf Vollständigkeit erheben, geht hervor, welche Bedeutung der lebensmittelchemischen Wissenschaft im allgemeinen und im besonderen ihrer chemisch-physikalischen, physiologisch-chemischen und technischen Problemstellung zukommt. Es ist notwendig, sich nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch mit diesen Fragestellungen zu beschäftigen, um die Kenntnisse über die Gewinnung, Veränderung und Auswirkung, also über die Funktion der Lebensmittel zu vermehren und zu vertiefen. Was durch systematische und kritische Erforschung der besseren Ausnutzung und Erhaltung der Lebensmittel bisher erarbeitet wurde, war nur durch eine zusammenfassende Arbeit aller Wirtschaftszweige möglich, die zu fördern ebenfalls Aufgabe des modernen Vertreters lebensmittelchemischer Wissenschaft in Lehre und Forschung sein muß.

Literatur.

KAUFMANN, H. P.: Fette u. Seifen **52**, 140 (1950). — LANG, K.: Fette u. Seifen **52**, 158 (1950); **53**, 731 (1951). — PLANK, R.: Angew. Chem. **19**, 36 (1947). — ROSE, W. C.: J. of Biol. Chem. **115**, 721 (1935); **166**, 103 (1946). — SCHEER, K.: Hippokrates **32**, 845 (1939). — Münch. med. Wschr. **1939**, 603. — Kinderärztl. Prax. **11**, 113 (1940). Strahlenther. **77**, 467 (1948). — SCHILLER, K.: Suppen- und Brüherzeugnisse. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1950. SCHORMÜLLER, J.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **47**, 175 (1951). — TÄUFEL, K.: Fette u. Seifen **51**, 100 (1944); **53**, 558 (1951). — Angew. Chem. **61**, 84 (1949). — Ernährungsforschung und Lebensmittelchemie. Berlin: Akademie-Verlag 1950.

Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.-Süd 10.

Eingegangen am 6. August 1952.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Die magnetische Feldstärke in Sonnenflecken.

Für eine Reihe von physikalischen und astrophysikalischen Problemen ist es wichtig, den Verlauf der magnetischen Feldstärke in einem Sonnenfleck und den magnetischen Induktionsfluß durch den Fleck zu kennen. Die Untersuchungen von HALE und NICHOLSON[1]) haben ergeben, daß im Mittel über viele nahezu kreisförmige normale Sonnenflecken die magnetische Feldstärke in der Mitte des Fleckes den größten Wert H_m besitzt und dort senkrecht zur Sonnenoberfläche gerichtet ist. Geht man vom Zentrum des Fleckes aus bis zum äußersten Rand der Penumbra, dann nimmt dabei 1. der Betrag der Feldstärke H monoton auf 0 am Rand ab und wächst 2. der Winkel zwischen Feldstärke und Normale zur Sonnenoberfläche ϑ monoton von 0 bis auf $\pi/2$ an. Es sei b der Radius des Fleckes am äußersten Penumbrarand und r der variable Abstand vom Fleckenzentrum. Dann gilt nach HALE und NICHOLSON[1]) die folgende Beziehung für ϑ, nach BROXON[2]) die folgende Formel für den Betrag der Feldstärke H und nach CHAPMAN[3]) die letzte Gleichung für den Induktionsfluß Φ.

$$\left.\begin{aligned} \vartheta &= \tfrac{1}{2}\pi \cdot r/b \\ H &= H_m\,(1 - r^2/b^2) \\ \Phi &= 0{,}315\,\pi\, b^2\, H_m\,. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Von MATTIG[4]) wurde neuerdings aus einem in Potsdam gewonnenen Beobachtungsmaterial geschlossen, daß die BROXONsche Formel revisionsbedürftig sei, und daß die beiden letzten Gleichungen in (1) zu ersetzen sind durch

$$\left.\begin{aligned} H &= H_m\,(1 - r^4/b^4)\, e^{-2\,(r/b)^2} \\ \Phi &= 0{,}25\,\pi\, b^2\, H_m\,. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Es läßt sich nun zeigen[5]), daß die von MATTIG gegebenen Formeln (2) nicht zutreffend sind, weil sie auf einer falschen Auswertung der Beobachtungen beruhen.

Bei den in zirkular polarisiertem Licht aufgenommenen Fleckenspektren sind im allgemeinen alle drei Zeemankomponenten der benutzten Linie F_e 6302, 51 AE mit Intensitätsverhältnissen vorhanden, die nach SEARES[6]) aus dem Winkel zwischen Feldstärke und Beobachtungsrichtung bestimmt werden können. Da die Zeemanaufspaltung keineswegs groß gegen die Linienbreite ist, überlappen sich die drei Komponenten recht erheblich. Diese Überlagerung verursacht kleine Verschiebungen des Intensitätsschwerpunktes der Außenkomponenten, die eine zu kleine Zeemanverschiebung und damit ein zu kleines scheinbares Magnetfeld auftreten lassen. Bei Berücksichtigung dieses von MATTIG nicht beachteten Effektes[5]) ergibt dasselbe Potsdamer Beobachtungsmaterial eine sehr gute Bestätigung der Formeln von BROXON und CHAPMAN.

Das Formelsystem (1) hat damit nach wie vor Gültigkeit und darf nicht durch (2) ersetzt werden.

Auch die zahlreichen von H. v. KLÜBER[7]) veröffentlichten graphischen Darstellungen der magnetischen Feldstärkenverteilung über einem Sonnenfleck geben nicht den wirklichen Feldstärkenverlauf wieder, da sie in der gleichen Weise wie bei MATTIG ohne Rücksicht auf den Überlagerungseffekt der Komponenten gezeichnet wurden.

Hamburger Sternwarte Hamburg-Bergedorf.

G. THIESSEN.

Eingegangen am 11. März 1953.

[1]) HALE, G. E., u. S. B. NICHOLSON: Papers of the Mount Wilson Observatory, Bd. V, Teil 1, Carnegie Inst. Washington 1938.
[2]) BROXON, J. W.: Physic. Rev. **62**, 521 (1942).
[3]) CHAPMAN, S.: Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. **103**, 117 (1943).
[4]) MATTIG, W.: Z. Astrophysik **31**, 273 (1953).
[5]) THIESSEN, G.: Erscheint in Z. Astrophysik 1953.
[6]) SEARES, F. H.: Astrophysic. J. **38**, 99 (1913).
[7]) KLÜBER, H. v.: Z. Astrophysik **24**, 121 (1944).

Eine neue Methode zur Bestimmung von partiellen thermischen Akkommodationskoeffizienten.

Um den meist nur pauschal gemessenen thermischen Akkommodationskoeffizienten α in seine einzelnen Teile, nämlich die Akkommodation der Translationsbewegung, der Rotationsbewegung usw. aufzuteilen, sind bislang verschiedene Verfahren angegeben worden, die aber jeweils auf bestimmte Anwendungsfälle beschränkt sind[1]),[2]). Das neu entwickelte Verfahren entstand aus einer genaueren Analyse der von EUCKEN und KROME[3]) zuerst beschriebenen Methode zur gleichzeitigen Ermittlung von Akkommodation und Molwärme, bei der bei kleinen Drucken Molekeln untersucht werden, die zuerst auf ein Metallband treffen und von diesem auf einen dünnen Draht aus dem gleichen Metall fliegen, um von dort wieder gegen die Wände des Gefäßes zu stoßen, in dem das Metallband bzw. der Draht aufgespannt ist.

Es zeigt sich nun, daß die Pauschal-Akkommodation, die man erhält, wenn man in üblicher Weise mit dem geheizten Drahte die Messung allein vornimmt, manchmal stärker von derjenigen abweicht, welche mit der kombinierten Band-Drahtmethode nach EUCKEN-KROME erhalten wird. Die *Diskrepanz* beruht nun gerade auf dem *Unterschied* zwischen den partiellen Akkommodationen der verschiedenen Freiheitsgrade, weil beim zweiten Zusammenstoß bei der Band-Drahtmethode die Energieübertragung auf den Draht quadratisch von α abhängt. Sind nun die partiellen Akkommodationen der einzelnen Freiheitsgrade stärker voneinander verschieden, so folgen die genannten Unterschiede aus der bekannten Tatsache, daß quadratische Mittelwerte von den gewöhnlichen Mittelwerten verschieden sind.

Die quantitative Durchrechnung gibt folgende Zusammenhänge zwischen den pauschalen Akkommodationskoeffizienten $\overline{\alpha}_{BD}$ der kombinierten Band-Drahtmethode nach EUCKEN-KROME, denjenigen $\overline{\alpha}_D$ nach der Drahtmethode allein und den partiellen Akkommodationskoeffizienten für zwei verschiedene Freiheitsgrade z. B. $\alpha_{\text{translation}}$ und α_{rotation}:

$$\alpha_{\text{tr}} = -\frac{C_{\text{rot}}}{2R}\alpha_{\text{rot}} + \left(1 + \frac{C_{\text{rot}}}{2R}\right)\overline{\alpha}_D$$

$$\alpha_{\text{tr}} = \alpha_{\text{rot}} \pm \frac{2R + C_{\text{rot}}}{\sqrt{2R \cdot C_{\text{rot}}}}\sqrt{(\overline{\alpha}_{BD} - \overline{\alpha}_D)\,\overline{\alpha}_D}\,.$$

Dabei bedeuten C_{rot} die Molwärme des zweiten Freiheitsgrades (Rotation) und R die Gaskonstante. Das doppelte Vorzeichen der zweiten Gleichung läßt zwar prinzipiell zwei Lösungen α_{trans} und α_{rot} zu; im allgemeinen darf man aber diejenige Lösung mit $\alpha_{\text{trans}} > \alpha_{\text{rot}}$ als die physikalisch sinnvolle ansehen, insbesondere weil nur bei dieser Wahl α_{trans} und α_{rot} mit steigender Temperatur zunehmen.

Für Stickstoff ergeben sich z. B. die Werte

ϑ	$\overline{\alpha}_D$	$\overline{\alpha_{BD}}$	α_{tr}	α_{rot}
20° C	0,851	0,854	0,89	0,78
44° C	0,824	0,835	0,89	0,68
66° C	0,800	0,818	0,88	0,63
91° C	0,776	0,800	0,87	0,58
116° C	0,755	0,782	0,86	0,54

Eine ausführliche Darstellung der zugrundeliegenden Meßmethode und der Ergebnisse bei anderen Gasen erfolgt demnächst in der Z. für Elektrochemie.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Heidelberg.

K. SCHÄFER und K. H. RIGGERT.

Eingegangen am 11. März 1953.

[1]) ROWLY, H. H., u. K. F. BONHOEFFER: Z. physik. Chem., Abt. B **21**, 84 (1933).
[2]) SCHÄFER, K., W. RATING u. A. EUCKEN: Ann. Physik **42**, 176 (1942).
[3]) EUCKEN, A., u. H. KROME: Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 175 (1940).

Bittersche Streifen bei 3%igen Eisen-Silizium-Legierungen.

Es ist bekannt, daß bei Untersuchungen von völlig abmagnetisierten, magnetisch weichen Werkstoffen in dünnen

Fig. 1.

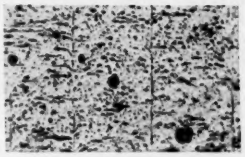


Fig. 2.

Fig. 1. Einkristall, durch Wechselstrom abmagnetisiert. Der lange schwarze Streifen etwas links von der Mitte zeigt in [100]-Richtung. Die dünnen schwarzen Streifen sind die sog. Blochwände zwischen den magnetischen Elementarbereichen.

Fig. 2. Dieselbe Kristallfläche wie Fig. 1. Kristall zusätzlich erschüttert. (Vier geradlinige Blochwände; zwei von ihnen nahe am Rande.)

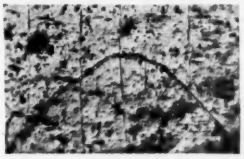


Fig. 3.

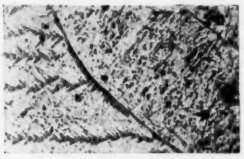


Fig. 4.

Fig. 3. Die beiden Kristalle, getrennt durch die gekrümmte Korngrenze, sind um ungefähr 2° in der [100]-Richtung voneinander verschieden. S-förmige Biegung der Blochwand unten links rührt von inneren Streufeldern her; genau so, wie die Wand in der Mitte an den beiden Löchern hängengeblieben ist.

Fig. 4. In dem linken Kristall ist die [100]-Richtung waagerecht, d.h. zur Bildbegrenzung parallel. Im rechten Kristall ist sie durch die oben rechts fast diagonal verlaufende Blochwand angedeutet, die hier auf dem Bild ungefähr 1,2 cm groß erscheint.

Stärken die Anfangspermeabilitäten Unterschiede aufweisen, je nachdem, ob die Abmagnetisierung durch Glühen oberhalb des CURIE-Punktes, durch Wechselfelder mit abnehmender Amplitude oder durch mechanische Erschütterung erfolgt[1]). Die Ursache für diese Unterschiede in der Anfangspermeabilität konnte bisher nicht eindeutig gegeben werden. Es soll auf diese Frage auch hier nicht näher eingegangen werden. Doch wird in Fig. 1 bis Fig. 4 gezeigt, wie die Anwendung der verbesserten BITTERschen Streifentechnik nach WILLIAMS, BOZORTH und SHOCKLEY[2]) geeignet ist, einen weiteren Einblick zu gewähren. Es handelt sich hierbei um (100)-Einkristalle eines 3%igen Eisen-Siliziums. Die wechselstromabmagnetisierte Probe nach Fig. 1 zeigt Bereiche von einer gewissen Unregelmäßigkeit in der Breite und Verteilung. Fig. 2 zeigt, daß durch zusätzliche Erschütterung die Bereiche eine gleichmäßige Größe erhalten.

Von weiterem Interesse ist, daß nach Fig. 3 im Falle grobkristalliner Proben bei nahezu gleicher Kristallorientierung die Blochwände ungehindert durch die Korngrenzen verlaufen. Andererseits zeigt Fig. 4 den Fall unterschiedlicher Kristallorientierungen benachbarter Einkristalle, wo die Blochwände in den Korngrenzen enden.

Die vier Aufnahmen haben 95fache Vergrößerung.

Die Untersuchungen sind im Physikalischen Laboratorium der Friedrich Krupp Widia-Fabrik, ausgeführt worden und

wurden von den Herren Prof. E. HOUDREMONT und Dr. H. FAHLENBRACH angeregt.

Essen.

GERNOT SOMMERKORN.

Eingegangen am 24. Februar 1953.

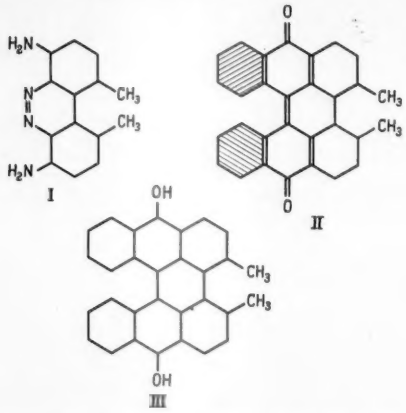
[1]) FAHLENBRACH, H., u. K. SIXTUS: Z. Metallkunde **40**, 187 (1949). — FAHLENBRACH, H.: Naturwiss. **13**, 371 (1943). — SIXTUS, K.: Naturwiss. **32**, 73 (1944).

[2]) WILLIAMS, H. J., R. M. BOZORTH u. W. SHOCKLEY: Physic. Rev. **75**, 155 (1949).

Optische Isomerie durch Molekeldeformation.

(II. Mitteilung.)

In unserer ersten Mitteilung[1]) haben wir gezeigt, daß es gelingt, ein Diamino-4.5-dimethylphenazon und zwar, wie später bewiesen wurde, das *1.8-Diamino-4.5-dimethylphenazon* (I) in optische Antipoden zu spalten. Die optische Stabilität ist allerdings gering, da in siedendem Methanol sehr rasch Racemisierung eintritt. Die Asymmetrie von I ist auf die durch die 4.5-ständigen Methylgruppen bewirkte Deformierung der Molekel zurückzuführen.



Eine andere Substanz, deren Molekel auf Grund des Molekelmodells ebenfalls deformiert und damit asymmetrisch sein müßte, ist das *2.2'-Dimethyl-helianthron* (II). Hier sind aus räumlichen Gründen sowohl die beiden Methylgruppen gegeneinander verkeilt wie auch die beiden Benzolkerne, die schraffiert gezeichnet sind. Durch das Zusammenwirken beider Effekte müßte II besonders geeignet sein für eine Spaltung in optische Antipoden. Dies ist in der Tat der Fall. Die optische Spaltung wurde über ein Säurederivat des Dihydro-2.2'-dimethyl-helianthrons (III) durchgeführt, indem III in der alkalischen Dithionitküpe mit (—)-Menthoxyacetylchlorid umgesetzt wurde. Die beiden diastereomeren Menthoxyacetylderivate von III ließen sich durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN trennen. Durch Verseifung und Oxydation von primär entstandenem III an der Luft konnte daraus optisch aktives II erhalten werden, das nach nochmaliger Reinigung durch Adsorption an Aluminiumoxyd eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{22} = +$ bzw. $-58°$ besaß. Läßt man Lösungen von optisch aktivem II in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt im Verlaufe mehrerer Tage vollständige Racemisierung ein, die sich polarimetrisch verfolgen läßt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist der eine von uns (BAXMANN) für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

Hannover, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule.

W. THEILACKER und F. BAXMANN.

Eingegangen am 14. Februar 1953.

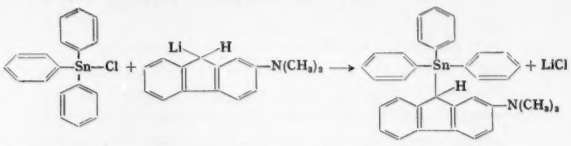
[1]) THEILACKER, W., u. F. BAXMANN: Naturwiss. **38**, 156 (1951).

Organozinnverbindungen des Indens und des Fluorens.

Vom Inden[1]) und Fluoren[2]), [3]) sind bisher mit Ausnahme von Li- und Na-organischen Verbindungen nur einige Si-organische Verbindungen[1]) beschrieben worden.

Wir haben durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid[4]) bzw. $SnCl_4$ mit 1-Li-Inden und 9-Li-Fluoren in guten Ausbeuten [Indenyl-(1)]-triphenylzinn, $C_{27}H_{22}Sn$ (Mol.-Gew. 465,15; C ber. 69,71, gef. 69,41; H ber. 4,77, gef. 4,72), F. 128 bis 129° und [Fluorenyl-(9)]-triphenylzinn $C_{31}H_{24}Sn$ (Mol.-Gew. 515,21; C ber. 72,26, gef. 74,32; H ber. 4,70, gef. 4,68), F. 129°, bzw. Tetra-[indenyl-(1)]-zinn, $C_{36}H_{28}Sn$ (Mol.-Gew. 579,30; C ber. 74,63, gef. 74,60; H ber. 4,87, gef. 4,91), F. 215° und Tetra-[fluorenyl-(9)]-zinn, $C_{52}H_{36}Sn$ (Mol.-Gew. 779,54; C ber. 80,12, gef. 80,18; H ber. 4,65, gef. 4,50), F. 310° (Zersetzung und Sinterung tritt unter Braunfärbung ab etwa 290° ein), hergestellt. Die letzte Verbindung ist durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen siedende konz. HCl bemerkenswert.

Durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit 9-Li-2-Dimethylaminofluoren erhielten wir nach



[2-Dimethylaminofluorenyl-(9)]-triphenylzinn, $C_{33}H_{29}NSn$ (Mol.-Gew. 558,27; C ber. 70,99, gef. 68,80; H ber. 5,24, gef. 5,15; N ber. 2,51, gef. 2,80), F. 150 bis 151° (Zersetzung nach Rotfärbung ab etwa 145°). Diese Verbindung ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert; sie ist eine der ganz wenigen bekannten Sn-organischen Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe[5]), [6]), [7]) und ist, soweit uns bekannt, die erste metallorganische Verbindung eines Metalls der 4. Gruppe des periodischen Systems der Elemente, bei der das Metallatom an ein asymmetrisches C-Atom gebunden ist.

Über Versuche zur Spaltung dieser Verbindung in die optischen Antipoden wird zusammen mit genauen Versuchseinzelheiten zur Herstellung der beschriebenen Verbindungen an anderer Stelle berichtet werden.

Lehrstuhl für allgemeine und technische Chemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg (Prof. Dr.-Ing. J. D'ANS).

HANS ZIMMER und HEINZ-WERNER SPARMANN *.

Eingegangen am 11. März 1953.

* H.-W. SPARMANN dankt der Fa. Schering AG., Berlin, für ein Stipendium.

[1]) SOMMER, L. H., u. N. S. MARANS: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 136 (1951).

[2]) ZIEGLER, K., u. A. WENZ: Chem. Ber. **83**, 354 (1950).

[3]) WITTIG, G., F. VIDAL u. E. BOHNERT: Chem. Ber. **83**, 359 (1950).

[4]) D'ANS, J., u. H. ZIMMER: Chem. Ber. **85**, 585 (1952).

[5]) Vgl. hierzu GILMAN, H., u. R. W. LEEPER: J. Org. Chemistry **16**, 466 (1951).

[6]) ZIMMER, H., u. K. LÜBKE: Chem. Ber. **85**, 1119 (1952).

[7]) CHAMBERS, R. F., u. P. SCHERER: J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2361 (1925).

Gleichgewicht und Bildungswärme der Einschlußverbindung aus β-Dextrin und Kristallviolett in wäßriger Lösung[1]).

Im Verlauf unserer Arbeiten über Fermentmodelle[2]) schien es uns notwendig, vor Prüfung der Fage, ob „Einschlußverbindungen" bei der Wirkungsweise von Fermenten und bei unseren Fermentmodellen eine Rolle spielen, an einem einfachen Beispiel zu klären, ob deren Entstehung aus den Komponenten dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, d.h. ob es sich um eine wirkliche Molekel*verbindung* im Sinne von BRIEGLEB[3]) handelt, und zutreffendenfalls durch Ermittlung ihrer Bildungsenergie Anhaltspunkte für ihre Stabilität zu gewinnen.

Wir studierten diese Frage an wäßrigen β-Dextrin-Kristallviolettlösungen, deren Absorptionsspektrum gegenüber dem des reinen Farbstoffs verbreitert und nach längeren Wellenlängen hin verschoben ist, woraus F. CRAMER[4]) geschlossen hat, daß schon in der Lösung eine Aufnahme der Farbstoffmolekel in den Hohlraum des Dextrins erfolgt ist.

Wir untersuchten diese Farbstoffaufnahme in Lösung quantitativ auf spektrophotometrischem Wege, indem wir bei 20,00° C und 25,00° C die Extinktionen einer Reihe von Lösungen stets gleicher Kristallviolettkonzentrationen (10^{-5} mol/Liter), jedoch wechselnder Dextrinkonzentrationen ($2 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mol/Liter) bei der Wellenlänge 614 nm maßen, bei der sich der freie vom eingeschlossenen Farbstoff besonders stark unterscheidet. Alle Lösungen wurden mit

einem Acetatpuffer der Ionenstärke etwa 0,08 auf einem p_H-Wert von 4,95 gehalten, bei dem, wie an anderer Stelle gezeigt wird[5]), alles Kristallviolett praktisch völlig als einwertiges Kation vorliegt, Komplikationen durch Prototropiegleichgewichte also vermieden sind. Versuchsapparatur und Methodik waren im übrigen die gleichen, wie an anderer Stelle[5]) angegeben.

In Fig. 1 sind die so erhaltenen Extinktionen gegen den Logarithmus der jeweiligen Dextrinmolarität aufgetragen. Durch die Meßpunkte läßt sich für jede Temperatur eine Kurve legen, die dem Massenwirkungsgesetz

$$[D]\cdot[V]/[DV] = K \qquad (1)$$

mit der dazugehörigen Reaktionsgleichung

$$DV \rightleftharpoons D + V \qquad (2)$$

$D = \beta$-Dextrin
$V =$ Kristallviolett
$DV =$ Einschlußverbindung

entspricht. Man entnimmt der Figur die Werte $pK_{20°} = 3{,}85$ und $pK_{25°} = 3{,}70$. ($pK \equiv -\log K$.)

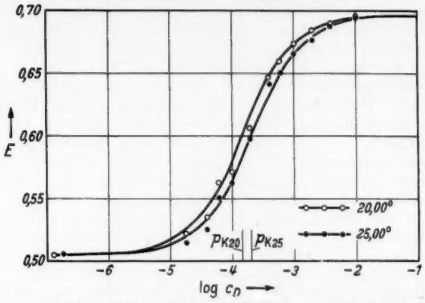


Fig. 1. Gleichgewicht zwischen β-Dextrin und Kristallviolett.

Damit ist experimentell sichergestellt, daß die Wechselwirkung zwischen dem Cyclodextrin und dem Farbstoff dem MWG gehorcht, d.h., daß eine echte Molekel*verbindung* vorliegt, die aus einer Molekel Farbstoff und einer (physikalischen) Molekel Dextrin besteht.

Das Gleichgewicht ist temperaturabhängig; bei Temperaturerhöhung verschiebt es sich auf seiten der Komponenten. Aus den gefundenen pK-Werten errechnet sich für Reaktion (2) eine Reaktionswärme $\Delta H° = 12{,}2$ kcal/mol, d.h. bei der Bildung der Verbindung aus den Komponenten wird diese Energie frei. Da die Differenz der pK-Werte auf 0,05 Einheiten genau gemessen wurde, besitzt obiger Wert eine Fehlergrenze von ± 3 kcal/mol. Die ermittelte Bildungswärme ist also etwa von der Größe der Neutralisationswärme (13,6 kcal/mol), d.h. der Bildungswärme des Wassers aus seinen Ionen, und erheblich größer als die Bildungswärmen der Molekelverbindungen vom Typ Trinitrobenzol-aromatische Kohlenwasserstoffe, die etwa bei 4 kcal/mol und darunter liegen[6]). Die untersuchte Einschlußverbindung besitzt also eine beachtliche Stabilität.

Weitere Versuche ergaben, daß die Lage des Gleichgewichts auch von der Art des Anions abhängt. Durch Zusatz von Kochsalz läßt sich das Gleichgewicht z.B. etwas in Richtung auf die Verbindung verschieben. Möglicherweise nimmt das Anion daher auch an der Bildung der Einschlußverbindung teil.

Die Untersuchungen werden auf andere, auch makromolekulare Systeme von Einschlußverbindungen, insbesondere im Hinblick auf ihre Prototropiegleichgewichte und ihr elektrochemisches Verhalten ausgedehnt werden.

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin-Dahlem. W. Broser und W. Lautsch.

Eingegangen am 14. Februar 1953.

[1]) 11. Mitteilung über Fermentmodelle von W. Lautsch und Mitarbeitern. 10. Mitteilung: W. Lautsch und W. Biedermann, Chem. Ber. (im Druck).

[2]) Lautsch, W., W. Broser, W. Rothkegel, W. Biedermann, U. Doering und H. Zoschke: J. Polymer Sci. **8**, 191 (1952). Vgl. auch Kolloid-Z. **125**, 72 (1952).

[3]) Briegleb, B.: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937.

[4]) Cramer, F.: Chem. Ber. **84**, 851 (1951).

[5]) Broser, W.: Im Erscheinen.

[6]) Briegleb, G., u. Th. Schachowskoy: Z. physik. Chem. B 14, 255 (1932).

Über eine neue Färbemethode zum Nachweis von Aminosäuren, Peptiden und Eiweißkörpern auf Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen.

Bis vor kurzem war die gebräuchliche Kenntlichmachung von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen im wesentlichen die Anfärbung mit Ninhydrin. Erst H. N. Rydon und P. W. G. Smith[1]) haben kürzlich eine neue Färbemethode beschrieben. Sie setzen die Aminosäuren in dem getrockneten Chromatogramm durch kurzes Einhängen in eine Chloratmosphäre zu Chloraminderivaten um, entfernen das überschüssige Chlor sorgfältig durch einen kalten Luftstrom und erhalten durch nachträgliches Besprühen mit Jodkalistärkelösung blauschwarze Flecken auf weißem bzw. mehr oder weniger blaugefärbtem Untergrund. Ninhydrin und die neue Methode, die auch für Eiweißkörper und Peptide gilt, haben den Nachteil, daß die so erhaltenen Flecken früher oder später ausbleichen.

Unsere neue Färbemethode hat die Anregung aus der Arbeit von H. N. Rydon und P. W. G. Smith erhalten. Wir setzen jedoch die nach anderer Chlorierungstechnik erhaltenen Chloraminderivate mit einer essigsauren Benzidinlösung um und erhalten so intensiv blaue, haltbare Flecken. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist mindestens so groß wie die der beiden erwähnten. Nach unseren Feststellungen können Mengen von weniger als 1 γ in einem Flecken von der Größe von 1 cm² noch deutlich nachgewiesen werden. Die Methode erfaßt Aminosäuren mit Ausnahme von Cystin und Cystein (Methionin nur schwach), Peptide und Eiweißkörper und kann verwendet werden für alle Verbindungen, die durch Umsetzungen Derivate mit aktivem Chlor ergeben.

Die Arbeitsvorschrift ist kurz folgende:

Das vom Lösungsmittelgemisch durch Verdunsten und nachfolgendes Erwärmen auf 80° im Thermostaten befreite Papierchromatogramm (bei Elektropherogrammen reicht einfaches Verdunsten) wird in eine Mischung von 95% Äthanol und 100% Aceton (1:1) getaucht, der für je 100 cm³ 10 Tropfen Eisessig zugesetzt wurden. Durch Auflegen auf ein sauberes Filtrierpapier entfernt man überschüssiges Benetzungsmittel. Der Papierstreifen wird nun sofort etwa 2 min in eine chlordioxydhaltige Chloratmosphäre gebracht (wir entwickeln diese Gasmischung aus Kaliumchlorat-Salzsäure und leiten sie in einen mit Aufhängevorrichtung für die Papierchromatogramme bzw. Elektropherogramme versehenen großen Standzylinder oder Exsikkator, bis eine deutliche Gelbfärbung vorhanden ist). Nach der Chlorierung werden die Farbflecken in einer Lösung von 1% Benzidin in 10%iger Essigsäure, die sich in einer entsprechend großen Entwicklerschale befindet, solange entwickelt, bis sich die maximale Farbintensität zeigt und der manchmal auf dem Restpapier sich zeigende Blindwert vollkommen herausgewaschen ist. Hierauf badet man den Streifen zur Entfernung des Benzidinüberschusses 3mal in jeweils frischem 95%igem Äthanol. Nach dem Trocknen an der Luft erhält man haltbare Chromatogramme bzw. Elektropherogramme.

Die Methode ist in ihrer Grundlage geeignet, zu einer quantitativen Bestimmungsmethode von Aminosäuren und Eiweißkörpern unmittelbar auf dem Chromatogramm aufgebaut zu werden, unter Verwendung der von W. Grassmann[2]) angegebenen Meßmethodik (Elphorgerät *), doch erfordert die quantitative Bestimmung noch weitere experimentelle Arbeit.

Institut für landwirtschaftliche Technologie Weihenstephan der Technischen Hochschule München.

Fritz Reindel und Walther Hoppe.

Eingegangen am 14. März 1953.

* Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, München 15, Lindwurmstraße 71.

[1]) Rydon, H. N., u. P. W. G. Smith: Nature [London] **168**, 922 (1952).

[2]) Grassmann, W.: Naturwiss. **38**, 200 (1951).

Ring-Papierchromatographie mit Pufferlösungen und Lösungsvermittlern als stationäre Phase.

Papierchromatographische Trennungen mit Pufferlösung als stationäre Phase sind zuerst von Goodall und Levy[1]) beschrieben und zur Analyse von Penicillingemischen benutzt worden. Die mobile Phase wanderte dabei absteigend. Wie wir fanden, läßt sich der Anwendungsbereich dieses Verfahrens erheblich erweitern, wenn man die mobile Phase statt absteigend, horizontal laufen läßt, wie bei der von Rutter[2]) angegebenen und von Zimmermann und Nehring[3]) modifizierten Ringchromatographie. Diese Kombination der Rutter-Methode mit der von Goodall und Levy eignet sich z.B.,

wie Fig. 1 zeigt, vorzüglich zur Trennung der roten Antibiotika *Rhodomycin A* und *Rhodomycin B*, die nebeneinander im Mycel und in der Kulturlösung von *Streptomyces purpurascens*[4]) vorkommen. Auf Papier ist in diesem Fall die Trennung vollständiger als bei einer 550stufigen Gegenstromverteilung.

Für das in Fig. 1 gezeigte Chromatogramm wurde ein Filtrierpapierbogen (Schleicher & Schüll Nr. 2043b) mit m/15-Phosphatpuffer vom p_H 5,8 gleichmäßig mattfeucht besprüht und nach ZIMMERMANN und NEHRING[3]) zwischen Unterteil und tubulierten Deckel eines Exsikkators (⌀ 25 cm) geklemmt, wobei man den herausragenden Papierteil am Rand des Deckels entlang abtrennte. Nachdem 0,5 bis 1 cm³ einer n-Butanollösung von *Roh-Rhodomycin* (maximal 10 mg) auf

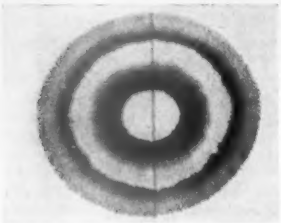


Fig. 1. Trennung von Rhodomycin A (innerer Ring) und Rhodomycin B (äußerer Ring) im System n-Butanol-m/15 Phosphatpuffer vom p_H 5,8.

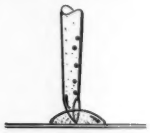


Fig. 2. Unteres Ende der automatischen Vorratspipette.

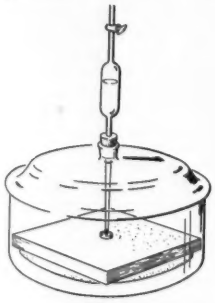


Fig. 3. Anordnung zur Entwicklung eines Chromatogramms im Papierpack.

Fig. 3.

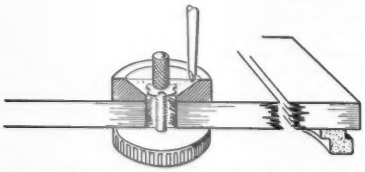


Fig. 4. Tränkvorrichtung für den Papierpack mit unterem Ende der Vorratspipette.

dem Mittelpunkt der Papierscheibe [oder bei Anwendung des Sektorenverfahrens[5]) auf der Peripherie eines kleinen im Mittelpunkt liegenden Startkreises] aufgetragen war, wurde mit n-Butanol (das vorher mit der Phosphatpufferlösung ins Gleichgewicht gebracht war) entwickelt. Zum Aufbringen der mobilen Phase diente die in Fig. 3 gezeigte automatische Vorratspipette, deren unten verjüngtes, schräg abgeschliffenes Ausflußrohr (Fig. 2), nach Einsaugen der mobilen Phase mit der Spitze auf den Mittelpunkt der Papierscheibe aufgesetzt wurde.

Die auslaufende Flüssigkeit sammelt sich zunächst in Form einer flachen Konvexlinse auf dem Papier an und verschließt die Auslauföffnung. Dadurch wird, da der Hahn der Vorratspipette geschlossen ist, weiteres Auslaufen verhindert. Erst wenn sich die mobile Phase ausgebreitet und dadurch einen Teil der Ausflußöffnung freigegeben hat, kann Luft im Ablaufrohr aufsteigen (Fig. 2) und infolgedessen neue Flüssigkeit nachströmen.

Wie wir an zahlreichen Beispielen zeigen konnten, lassen sich an Stelle der Pufferlösungen auch wäßrige Lösungen geeigneter Lösungsvermittler, z. B. Phenol oder Formamid, verwenden. Ebenso hat sich das Verfahren bei wasserfreien Lösungsmittelpaaren bewährt. Mit Formamid als stationärer und Benzol als mobiler Phase werden so *Rhodomycinon* und *Iso-rhodomycinon*, zwei rote Abbauprodukte der Rhodomycine[6]), glatt getrennt. Grundsätzlich können, nach unseren bisherigen Erfahrungen, alle Lösungsmittelsysteme, die in der Gegenstromverteilungsapparatur brauchbar sind, auch bei der Ringchromatographie eingesetzt werden.

Zur Verarbeitung größerer Substanzmengen haben wir einen Papierpack mit 60 Schichten verwendet, hergestellt aus 15 zweimal rechtwinklig gefalteten Papierbögen (Schleicher & Schüll Nr. 2043b), die so aufeinandergelegt werden, daß der Papierstoff in allen Schichten die gleiche Laufrichtung hat. Um in diesem Pack jedes einzelne Blatt gleichmäßig mit stationärer Phase zu tränken, mit Substanzgemisch zu beschicken und anschließend mit mobiler Phase zu versorgen, wird der Pack mit der in Fig. 4 gezeigten Vorrichtung in der Mitte zusammengepreßt. Die gerändelte Mutter drückt mit ihrem kreuzförmigen Unterteil auf den trichterförmig erweiterten Auflagering und preßt dadurch den Papierpack gegen die untere Rändelschraube. Die untere Öffnung des Auflageringes hat die gleiche lichte Weite wie der Bohrkanal des Papierpacks. Den so vorbereiteten Pack legt man in eine geräumige Kristallisierschale auf den Porzellanring eines Wasserbades und verschließt die am oberen Rand geschliffene Schale mit einem tubulierten Exsikkatordeckel (Fig. 3). Die durch Aufsaugen mit Pufferlösung gefüllte Vorratspipette wird nach Schließen des Hahnes so in den Tubus des Exsikkatordeckels eingesetzt, daß die Spitze des Ablaufrohres die Wand des Einfülltrichters berührt[7]) (Fig. 4). Durch die nun ausströmende Pufferlösung wird Bohrkanal und Trichterring bis zum oberen Rand gefüllt und die Auslauföffnung zunächst verschlossen. Der Nachfluß regelt sich automatisch, wie oben für den Einzelbogen (Fig. 2) beschrieben. Durch verschieden festes Anziehen der Rändelmutter läßt sich die Diffusionsgeschwindigkeit der Pufferlösung variieren.

Hat die Pufferlösung den Rand der Bögen erreicht, so entleert man durch schnelles Umdrehen des Packes den Bohrkanal und bringt nun in gleicher Weise wie den Puffer die Lösung der zu trennenden Substanz ein. Ihr Volumen und ihre Konzentration hängt von der Natur der zu trennenden Stoffe ab und wird durch Vorversuch auf einem Einzelbogen ermittelt. Nachdem der größte Teil der Lösung eingebracht ist, füllt man mit den letzten Anteilen den trichterförmig erweiterten Auflagering bis zum Rand, um noch vor Leerlaufen des Bohrkanals die mobile Phase nachgeben zu können.

Für ein gutes Gelingen der Trennung ist wichtig, daß die einzelnen Bögen außerhalb der zentralen Preßzone möglichst locker aufeinanderliegen; andernfalls können Kapillarkräfte zwischen den Papierschichten auftreten, die zu einer ungleichmäßigen Ausbreitung der mobilen Phase in den einzelnen Schichten führen.

Mit einem Pack aus 60 Bögen 29,7 × 29,7 cm ließen sich 600 mg Roh-Rhodomycin in Rhodomycin A und B trennen, wobei als mobile Phase 400 cm³ n-Butanol verbraucht wurden. Bei einer über 550 Stufen geführten Gegenstromverteilung von 680 mg Roh-Rhodomycin dagegen mußten 13,7 Liter n-Butanol eingesetzt werden. Wie bei den Rhodomycinen dürfte auch bei manchen anderen Gemischen die Trennung im Papierpack bequemer und billiger sein als das Arbeiten in der Verteilungsapparatur.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

HANS BROCKMANN und PETER PATT.

Eingegangen am 9. Februar 1953.

[1]) GOODALL, R. R., u. A. A. LEVY: Analyst **72**, 277 (1947).
[2]) RUTTER, L.: Nature [London] **161**, 435 (1948). — Analyt. Chem. **23**, 396 (1951).
[3]) ZIMMERMANN, G., u. K. NEHRING: Angew. Chem. **63**, 556 (1952).
[4]) BROCKMANN, H., K. BAUER u. I. BORCHERS: Chem. Ber. **84**, 700 (1951).
[5]) GIRI, K. V., u. N. A. N. RAO: Nature [London] **169**, 923 (1952).
[6]) BROCKMANN, H., u. I. BORCHERS: Chem. Ber. **86** im Druck.
[7]) Einlegen eines Stückchens Filterpapier zwischen Trichterwand und Spitze des Ablaufrohres erleichtert das Ausfließen.

Papierchromatographische Trennung der Actinomycine *).

Das aus Mycel und Kulturlösung von *Streptomyces chrysomallus* isolierte, einheitlich kristallisierende *Actinomycin C*[1]) hat sich durch Gegenstromverteilung in drei einander ähnliche Antibiotika, Actinomycin C_1, C_2 und C_3 zerlegen lassen[2]). Wie

*) XIII. Mitteilung über Antibiotika aus Actinomyceten; VI. Mitteilung über Actinomycine.

wir fanden, kann diese Trennung auch papierchromatographisch durchgeführt werden, wenn man dabei eine kürzlich beschriebene Arbeitsweise[3]) anwendet, die in unserem Institut gute Dienste geleistet hat. Sie besteht darin, bei der von RUTTER[4]) angegebenen und von ZIMMERMANN und NEHRING[5]) modifizierten Ringchromatographie als stationäre Phase wäßrige Lösungen geeigneter Puffersubstanzen oder Lösungsvermittler anzuwenden. Dadurch lassen sich die bei der präparativen Gegenstromverteilung der Actinomycine bewährten Lösungsvermittler auch für die Papierchromatographie nutzbar

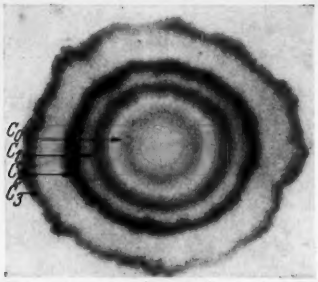


Fig. 1. Chromatogramm eines Actinomycin C-Präparates.

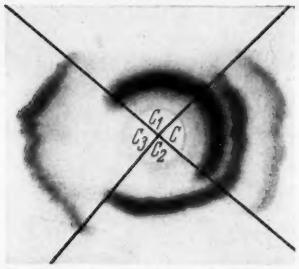


Fig. 2. Vergleich eines Actinomycin C-Präparates mit Actinomycin C_1, C_2 und C_3 im Sektorenverfahren.

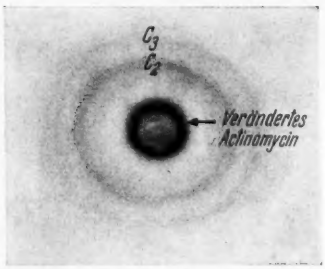


Fig. 3. Actinomycin C, unter milden Bedingungen mit Säure abgebaut.

machen. Besonders geeignet fanden wir in dieser Hinsicht das System n-Dibutyl-äther/10%ige wäßrige Lösung von Natrium-naphthalin-1.6-disulfonat.

Für die in Fig. 1 gezeigte Trennung eines Actinomycin C-Präparates haben wir Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 2043a) mit einer 10%igen Lösung von Natrium-naphthalin-1.6-disulfonat mattfeucht besprüht, etwa 1 mg Actinomycin C in 0,02 cm³ Aceton gelöst mit einer Kapillare auf die Peripherie eines kleinen Startkreises aufgetragen und mit n-Dibutyl-äther (vorher mit der wäßrigen Phase durch Schütteln ins Gleichgewicht gesetzt) entwickelt. Die Reihenfolge der Actinomycine im Chromatogramm (von innen nach außen C_1, C_2, C_3) wurde durch qualitative Aminosäureanalyse[2]) sichergestellt. Sie ist, wie zu erwarten, die gleiche wie bei der Gegenstromverteilung. Ob der innerste Ring C_0 einem vierten Actinomycin oder einer Verunreinigung zuzuordnen ist, muß noch offen bleiben.

Durch unsere Methode ist es nunmehr möglich, in einfacher Weise auch kleine Mengen von Actinomycinen auf Einheitlichkeit zu prüfen und im Sektorenverfahren[6]) miteinander zu vergleichen. Fig. 2 zeigt einen solchen Vergleich von Actinomycin C und den durch präparative Gegenstromverteilung erhaltenen drei Komponenten C_1, C_2 und C_3. Auch Veränderungen der sehr empfindlichen Actinomycine lassen sich leicht nachweisen. Fig. 3 zeigt das Chromatogramm eines Actinomycin C-Präparates, das unter milden Bedingungen mit Säure behandelt worden war. Obwohl von diesem Präparat nur 250 γ eingesetzt werden konnten, ist neben den (gelben) Zonen des unveränderten Actinomycins C sehr deutlich die innere (ziegelrote) Zone eines Abbauproduktes zu erkennen. Von besonderem Wert dürfte die papierchromatographische Trennung der Actinomycine für die mikrobiologische Untersuchung von Actinomycinbildnern sowie ihrer Varianten und Mutanten sein.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

HANS BROCKMANN und HEINZ GRÖNE.

Eingegangen am 17. Februar 1953.

[1]) BROCKMANN, H., N. GRUBHOFER, W. KASS u. H. KALBE: Chem. Ber. **84**, 260 (1951).
[2]) BROCKMANN, H., u. N. PFENNIG: Naturwiss. **39**, 429 (1952). — Z. physiol. Chem. (im Druck).
[3]) BROCKMANN, H., u. P. PATT: Naturwiss. **40**, 221 (1953).
[4]) RUTTER, L.: Nature [London] **161**, 435 (1948). — Analyt. Chem. **23**, 396 (1951).
[5]) ZIMMERMANN, G., u. K. NEHRING: Angew. Chem. **63**, 556 (1952).
[6]) GIRI, K. V., u. N. A. N. RAO: Nature [London] **169**, 923 (1952).

Der Aminosäuregehalt der Actinomycine *).

Durch Untersuchungen unseres Arbeitskreises ist nachgewiesen, daß es mindestens vier verschiedene Actinomycine gibt[1]). Ferner ist gezeigt worden, daß sich diese als Chromopeptide[2]) erkannten Antibiotika analytisch durch Ringchromatographie[3]) und in präparativem Maßstab durch Gegenstromverteilung[4]) trennen und so rein gewinnen lassen. Dadurch war es uns möglich, die für die Konstitutionsermittlung wichtige Aufgabe in Angriff zu nehmen, den Aminosäuregehalt der verschiedenen Actinomycine quantitativ zu bestimmen. Für diese Analyse verwendeten wir Actinomycin C_1, C_2 und C_3[3]), ferner Actinomycin X_1 und X_2[5]) und schließlich ein aus Stamm 797 unserer Sammlung gewonnenes Actinomycin[1]), das seinem Ringchromatogramm[3]) nach nahezu einheitlich ist. Actinomycin C_1, C_2 und C_3 waren aus Actinomycin C durch eine 291stufige Gegenstromverteilung im System Methyl-butyläther/1,5%ige Natrium-β-naphthalinsulfonat-Lösung gewonnen worden, bei der sich eine vollständige Trennung der drei Antibiotika erreichen ließ[1]). Actinomycin X_1 und X_2 erhielten wir in analoger Weise aus Actinomycin X[5]).

Zur Hydrolyse wurden die Actinomycine 48 Std in 20%-iger Salzsäure auf 100° erhitzt. Nach Verdampfen der Salzsäure nahm man den Rückstand in einer gemessenen Menge Wasser auf und verwendete einen aliquoten Teil dieser Lösung (bis zu 400 γ Aminosäuregemisch enthaltend) zur papierchromatographischen Trennung der Aminosäuren [mobile Phase: Butanol-Eisessig; Trennung von Threonin und Sarkosin durch Nachentwickeln mit Kresol-Wasser[4]); Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043b]. Nachdem die Aminosäurezonen nach Maßgabe von zwei Leitchromatogrammen markiert waren, besprühte man den trockenen Streifen zur Entfernung von Ammoniak[6]) mit 1%iger methanolischer Kalilauge, trocknete bei 70° und schnitt die markierten Zonen aus dem Streifen heraus. Die so erhaltenen Papierstücke wurden in 2 mm breite Streifen zerschnitten und in 20 cm³ Meßkölbchen mit 5 cm³ Ninhydrin-Lösung[6]) 20 min (N-Methylvalin 40 min) im Wasserbad erhitzt[7]). Nach Auffüllen mit Propylalkohol-Wasser (1:1) auf 20 cm³ wurde die Extinktion der blauen (beim Prolin gelben) Lösung im LANGE-Kolorimeter unter Verwendung von Interferenzfilter 570 (für Prolin Filter 440) bestimmt (Fehler 5%; bei Prolin und N-Methylvalin maximal 10%). Der so ermittelte Aminosäuregehalt der verschiedenen Actinomycine[8]) in Mol., bezogen auf das Mindest-Mol.-Gew. 1200[2]), ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Kontrollversuche, bei denen ein Gemisch der in der Tabelle angeführten Aminosäuren papierchromatographisch getrennt und die Komponenten in der angegebenen Weise kolorimetrisch bestimmt wurden, zeigten, daß die Fehler der Aminosäurewerte 10% nicht übersteigen[8]). Außer diesem Fehler der Trennungs- und Bestimmungsmethode gehen in die Zahlen der Tabelle 1 noch die Fehler ein, die durch Aminosäureverluste bei der Hydrolyse entstehen. Die vollständige Abspaltung des relativ empfindlichen Threonins ist nach unseren

*) XVI. Mitteilung über Antibiotika aus Actinomyceten; VII. Mitteilung über Actinomycine.

Tabelle 1. *Aminosäuregehalt verschiedener Actinomycine in Mol. bezogen auf das Mindest-Mol.-Gew. 1200.*

	L-Threonin	Sarkosin	L-Prolin	D-Valin	L-N-Methylvalin	D-Allo-isoleucin
Actinomycin C_1 .	0,9	1,5	1,7	1,9	1,7	—
Actinomycin C_2 .	1,4	1,4	1,9	0,9	1,9	0,9
Actinomycin C_3 .	1,2	1,4	2,1	—	2,0	2,0
Actinomycin X_1 .	0,9	1,9	2,1	1,9	1,9	—
Actinomycin X_2 .	0,7	2,1	1,1	2,1	2,1	—
Actinomycin aus Stamm 797 . .	0,4	2,0	1,9	1,0	1,9	—

Erfahrungen bei den Actinomycinen sehr schwierig, so daß die Threoninwerte der Tabelle 1 zweifellos zu niedrig sind.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

HANS BROCKMANN, GERHARD BOHNSACK und HEINZ GRÖNE.

Eingegangen am 10. März 1953.

[1]) GRÖNE, H.: Diplomarbeit Göttingen 1953.

[2]) BROCKMANN, H., u. N. GRUBHOFER: Naturwiss. **36**, 376 (1949); **37**, 494 (1950). — BROCKMANN, H., N. GRUBHOFER, W. KASS u. H. KALBE: Chem. Ber. **84**, 260 (1951). — DALGLIESH, C. E., u. A. R. TODD: Nature [London] **164**, 830 (1949). — DALGLIESH, C. E., A. W. JOHNSON, A. R. TODD u. L. C. VINING: J. Chem. Soc. [London] **1950**, 2946.

[3]) BROCKMANN, H., u. H. GRÖNE: Naturwiss. **40**, 222 (1953).

[4]) BROCKMANN, H., u. N. PFENNIG: Naturwiss. **39**, 429 (1953). — Z. physiol. Chem. (im Druck).

[5]) BROCKMANN, H., H. LINGE u. H. GRÖNE: Naturwiss. **40**, 224 (1953).

[6]) BOISSONAS, R. A.: Helv. chim. Acta **33**, 1975 (1950).

[7]) PEREIRA, A., u. J. A. SERRA: Science [Lancaster, Pa.] **13**, 387 (1951).

[8]) BOHNSACK, G.: Diplomarbeit Göttingen 1953.

Zur Kenntnis des Actinomycins X *).

Wie schon in früheren Mitteilungen kurz erwähnt[1]), [2]), haben wir aus verschiedenen *Streptomyces*-Stämmen unserer Actinomyceten-Sammlung ein vorläufig als *Actinomycin X*

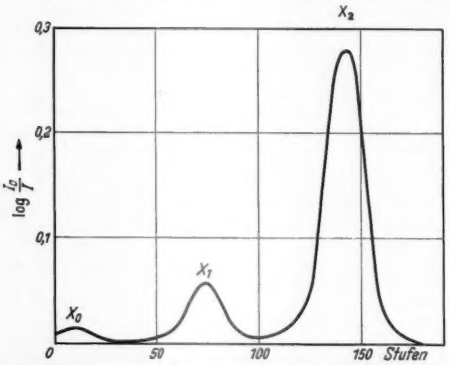


Fig. 1. Gegenstromverteilung von Actinomycin X im System Methyl-butyl-äther/1,5 %ige Natrium-naphthalin-β-sulfonat-Lösung über 243 Stufen.

bezeichnetes Antibiotikum isoliert, das sich in Kristallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit und spezifischer Drehung vom *Actinomycin C*[3]) unterscheidet. Actinomycin X ist ebenso wie das einheitlich kristallisierende Actinomycin C[4]) ein Gemisch[1]), [2]), und zwar besteht es aus zwei Komponenten, die wir vorläufig Actinomycin X_1 und X_2 genannt haben. X_2 ist der Hauptbestandteil.

Durch eine in präparativem Maßstab über 243 Stufen geführte Gegenstromverteilung[5]) im System Methyl-butyläther/1,5 %iger Natrium-naphthalin-β-sulfonat-Lösung ist es uns, wie die Verteilungskurve (Fig. 1) zeigt, nunmehr gelungen, Actinomycin X_1 und X_2 vollständig voneinander zu trennen. Ob das nur andeutungsweise vorhandene erste Maximum, das sich als schwache Zone auch im Ringchromatogramm[6]) zu erkennen gibt, einem dritten Actinomycin zuzuordnen ist, muß noch untersucht werden.

*) XV. Mitteilung über Antibiotika aus Actinomyceten; VI. Mitteilung über Actinomycine.

Actinomycin X_1 und X_2 zeigen Unterschiede im Schmelzpunkt, in der Kristallform, Löslichkeit und spezifischen Extinktion (Tabelle 1). Dagegen liefern sie bei der Säurehydrolyse die gleichen Aminosäuren. Im Ringchromatogramm[6]) läßt sich Actinomycin X_2 von Actinomycin C_2 und C_3 trennen, Actinomycin X_1 dagegen zeigt die gleichen R_F-Werte wie Actinomycin C_1.

Tabelle 1. *Vergleich von Actinomycin X_1 und X_2.*

	Actinomycin X_1	Actinomycin X_2
Kristallform	Hexagonale Bipyramiden	Rhombische Platten
Schmelzpunkt **)	241 bis 242°	245 bis 246°
Spezifische Extinktion bei 445 mμ	17,4	16,8
Aminosäuren im Hydrolysat	Sarkosin, L-Threonin, L-Prolin, D-Valin, N-Methyl-L-valin	Sarkosin, L-Threonin, L-Prolin, D-Valin, N-Methyl-L-valin

**) Bestimmt auf dem KOFLER-Block.)

Actinomycin X_1 und X_2 können sich, falls ihr chromophorer Teil die gleiche Konstitution hat, 1. durch die Zahl der Aminosäurenreste, 2. durch deren Anordnung und 3. durch Zahl *und* Anordnung der Aminosäuren unterscheiden.

Durch Barythydrolyse der Actinomycine entsteht aus ihrem chromophoren Teil Despeptido-actinomycin[4]). Das Despeptidoactinomycin aus Actinomycin X stimmt, wie wir fanden, in den Analysenzahlen, der Absorptionskurve sowie im Schmelzpunkt des Acetates mit dem Despeptido-actinomycin aus Actinomycin C überein. Das Gemisch der beiden Acetate zeigt keine Schmelzpunktsdepression[7]). An der Identität der beiden Abbauprodukte kann daher kaum gezweifelt werden.

Actinomycin C enthält als Hauptkomponenten Actinomycin C_2 und C_3; Actinomycin X besteht, wie seine Verteilungskurve zeigt (Fig. 1), zur Hauptsache aus Actinomycin X_2. Da die Ausbeute an Despeptidoactinomycin mäßig ist, entstammt das Despeptido-actinomycin C so gut wie ganz den Hauptkomponenten von Actinomycin C, nämlich Actinomycin C_2 und C_3. In Analogie dazu wird das Despeptido-actinomycin X aus X_2, der Hauptkomponente von Actinomycin X gebildet. Aus der Identität von Despeptido-actinomycin C und Despeptido-actinomycin X läßt sich demnach schließen, daß der chromophore Teil von Actinomycin C_2, C_3 und X_2 die gleiche Konstitution hat.

Von den vier Actinomycin X bildenden *Streptomyces*-Stämmen unserer Sammlung erzeugen drei nur dann Actinomycin, wenn sie als Stickstoffquelle Glykokoll zur Verfügung haben. Der vierte dagegen (Stamm Wind 756) begnügt sich auch mit KNO_3. Bei diesem Stamm ist das Mengenverhältnis der gebildeten Actinomycine stark von der Art der Stickstoffquelle abhängig. Während mit Kaliumnitrat die Actinomycin X_1-Produktion nur gering war, stieg sie mit Glykokoll erheblich an, und auch die Menge der dritten, durch das erste Maximum sich verratenden Komponente nahm zu.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

HANS BROCKMANN, HERMANN LINGE und HEINZ GRÖNE.

Eingegangen am 2. März 1953.

[1]) BROCKMANN, H., u. N. PFENNIG: Naturwiss. **39**, 429 (1952).

[2]) BROCKMANN, H., u. N. PFENNIG: Z. physiol. Chem. (im Druck).

[3]) BROCKMANN, H., u. N. GRUBHOFER: Naturwiss. **36**, 376 (1949).

[4]) BROCKMANN, H., u. N. GRUBHOFER: Naturwiss. **37**, 494 (1950). — BROCKMANN, H., N. GRUBHOFER, W. KASS u. H. KALBE: Chem. Ber. **84**, 260 (1951).

[5]) Durchgeführt in der in unserem Institut von F. A. v. METZSCH entwickelten 200stufigen vollautomatischen Apparatur, Chem.-Ing. Technik **25**, 66 (1953).

[6]) BROCKMANN, H., u. H. GRÖNE: Naturwiss. **40**, 222 (1953).

[7]) BUDDE, G.: Diss. Göttingen 1953.

Non-enzymatic transamination reaction between α-amino acids and ketoacids.

In the course of our investigations on the enzymatic transamination reactions by circular paper chromatographic technique[1]), it was observed that when a mixture of Alanine and Sodium α-ketoglutarate in the absence of enzyme extract was spotted on the paper and the spot dried at higher temperatures (80–90° C), glutamic acid was formed after running the

chromatogram. This observation led us to investigate this reaction, and it was found that many amino acids in presence of α-ketoglutarate or pyruvate, formed glutamic acid and alanine respectively, when a mixture of the amino acid and ketoacid was spotted and dried at higher temperatures. This nonenzymatic transamination reaction reported here indicates that care must be exercised in spotting the solutions for chromatography in investigating the enzymatic transaminations,

Fig. 1. Chromatogram showing non-enzymatic transamination between α-amino acids and sodium α-ketoglutarate. *V* Valine + α-ketoglutarate; *L* Leucine + α-ketoglutarate; *H* Histidine + α-ketoglutarate; *Ar* Arginine + α-ketoglutarate; *AA* Aspartic acid + α-ketoglutarate; *Al* Alanine + α-ketoglutarate.

Fig. 2. Chromatogram showing non-enzymatic transamination between α-amino acids and sodium pyruvate. *V* Valine + Sodium pyruvate; *L* Leucine + Sodium pyruvate; *H* Histidine + Sodium pyruvate; *Ar* Arginine + Sodium pyruvate; *AA* Aspartic acid + Sodium pyruvate; *Al* Alanine.

as spots are dried before the next one is applied in order to limit the area of the spot when large quantities of the solution are to be chromatographed. Sometimes the spots are dried at higher temperatures. It is now observed that when the temperature of drying is high the non-enzymatic transamination occurs.

10 μl of the mixture [containing 10 μm of the amino acid and 10 μm of sodium α-ketogluterate or pyrovate and M/15 phosphate buffer (p_H 8,2) in 1 cc] was spotted on the circumference of the circle drawn from the centre of the filter paper (24 cm. diam.). The paper was kept at 80° C for 20 minutes for drying of the spot immediately after spotting. After drying of the spots the chromatogram was developed according to the procedure described by GIRI and RAO[2]).

Figs. 1 and 2 are the photographs of the chromatograms showing the formation of glutamic acid or alanine from the mixtures of amino acids + sodium α-ketoglutarate or amino acid-pyruvate respectively. The bands marked A and G on the chromatograms are alanine and glutamic acid. These bands were identified by running separate chromatograms with the known amino acids. The faint band formed just above the glutamic acid band in the case of arginine-α-ketoglutarate and arginine-pyruvate mixtures was not identified. This band is not due to any impurity present in the mixture as it was not formed when mixture was spotted and dried at low temperature (28° C).

The chromatograms indicate the formation of glutamic acid from valine, leucine, alanine, arginine, aspartic acid and histidine in presence of sodium α-ketoglutarate (Fig. 1) and alanine from valine, leucine, arginine, aspartic acid and histidine in presence of pyruvate (Fig. 2). In addition to these amino acids, phenylalanine, methionine, tyrosine, threonine, serine, lysine and cystine react with the keto acids to form glutamic acid and alanine. γ-amino butyric acid, β-alanine and proline did not show any transamination reaction. In the case of hydroxy amino acids, serine and threonine, another band above the glutamic acid band appeared on the chromatogram, which was not identified. The reaction between the amino acids and keto acids does not take place at laboratory temperatures (28° C). At temperatures higher than 80° C, the reaction is rapid.

The results show that non-enzymatic transaminations take place between α-amino acids and α-keto acids, when the mixtures are dried on paper at higher temperature (over 60° C). It is probable that cellulose may play a role in bringing about the transamination reaction. Recently METZLER and SNELL[3]) have reported some non-enzymatic transamination reactions involving vitamin B_6 and have shown that reversible transamination reactions occur at 100° C between pyridoxal and most amino acids.

The biological significance, and the mechanism of the non-enzymatic transamination reported here and the influence of light on the reaction are being investigated.

Department of Biochemistry, Indian Institute of Science, Bangalore 3, India.

K. V. GIRI and G. D. KALYANKAR.

Eingegangen am 16. Februar 1953.

[1]) GIRI, K. V., A. N. RADHAKRISHNAN a. C. S. VAIDYANATHAN: Nature [London] **170**, 1025 (1952). — J. Indian Inst. Sci. **34**, 305 (1952).

[2]) GIRI, K. V., a. N. A. N. RAO: Nature [London] **169**, 923 (1952). — J. Indian Inst. Sci. **34**, 95 (1952).

[3]) METZLER, D. E., a. E. E. SNELL: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 979 (1952).

Die Synthese der Bios-Wuchsstoffe in verschiedenen Spektralbereichen.

Über die Neubildung der pflanzlichen Wirkstoffe wissen wir bisher lediglich, daß sie wohl allgemein in den vollgrünen Blättern am Licht erfolgt[1]). Unbekannt ist jedoch, ob diese Synthese in Abhängigkeit von der Wellenlänge verläuft und welche Spektralbereiche diesen Prozeß besonders fördern bzw. welche ihn hemmen. Eine hier bestehende Lücke zu schließen, war die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung.

Als Versuchsobjekt verwendete ich, wie zu meinen Versuchen über die Entstehung der Adventivwurzeln in verschiedenen Spektralbereichen[2]), Stecklinge von Tradescantia, die 2 Tage vor Versuchsbeginn im Dunkeln gestanden hatten. Auch die Versuchsanstellung war im wesentlichen die gleiche wie früher, indem je zehn zu einem Einzelversuch zusammengestellte Stecklinge von oben durch einen Schott-Filter (GG 13, 2 mm; GG 7, 2 mm; GG 11 A, 2 mm; OG 1, 2 mm; OG 3, 1 mm; RG 2, 2 mm; RG 5, 2 mm; BG 3 T, 2 mm) mit einer 100 W-Glühlampe in der Weise beleuchtet wurden, daß das gefilterte Licht in allen acht gleichzeitig laufenden Einzelversuchen mit gleicher Energie (10^{-3} W/cm²) auf die Blätter einwirken konnte. Wie Fig. 1 zeigt, wählte ich die Filter so aus, daß sie, von Rot ausgehend, zum Blau stets für einen neuen 50 mμ breiten Spektralbereich durchlässig wurden. 6 Tage nach Versuchsbeginn bestimmte ich einerseits die Anzahl der getriebenen Adventivwurzeln, ihre durchschnittliche Länge und ihr durchschnittliches Gewicht. Andererseits wurden die Blätter zum Bios-Test mit d-dest H_2O bei 70° C [Methode siehe[3])] extrahiert und die gewonnenen Extrakte nach dem Verdünnen mit H_2O auf 1:9 bzw. 1:19 mit Hilfe eines Stammes der untergärigen Bierhefe aus Weihenstephan auf den

Bios-Gehalt getestet. Als Durchschnitt von 10 Versuchswiederholungen sind die auf den Dunkelwert (= nicht belichteter Kontrollversuch) bezogenen Relativzahlen als Differenzwerte [z.B. OG 3-RG 2, siehe[2])] in Fig. 2 eingetragen.

Dieser Darstellung können wir entnehmen, daß eine Synthese der für das Plasmawachstum maßgebenden Bios-Wuchsstoffe lediglich in den Spektralbereichen < 500 und

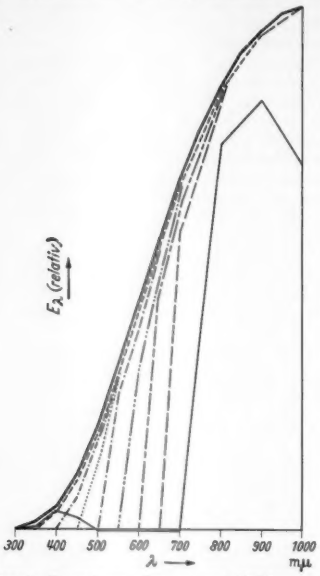


Fig. 1. Spektrale Energieverteilung einer Glühlampe (100 W) und des Lichtes dieser Lampe nach Filterung durch verschiedene Schott-Filter. Relative Gesamtenergie bis $\lambda = 1000$ mμ. ——— Glühlampe (100 W) 1,000. – – – – – GG 13, 2 mm 0,970; –·–·– GG 7, 2 mm 0,954; ····· GG 11 A, 2 mm 0,920; —— · —— OG 1, 2 mm 0,907; —— ·· —— OG 3, 1 mm 0,843; ——— RG 2, 2 mm 0,787; ——— RG 5, 2 mm 0,726; ——— BG 3 T, 2 mm 0,509.

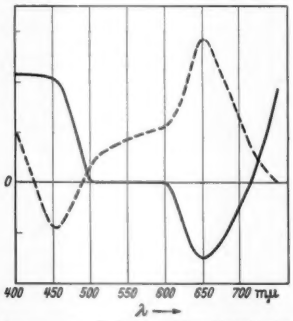


Fig. 2. Ordinate: ——— Relativer Bios-Gehalt der Tradescantia-Blätter in den verschiedenen Spektralbereichen bezogen auf die Dunkelkontrolle = 0. – – – – Anzahl der in den einzelnen Spektralbereichen gebildeten Adventivwurzeln, bezogen auf Dunkelkontrolle = 0. Abszisse: Wellenlänge in mμ.

> 720 mμ erfolgt. In dem Wellenbereich 600 bis 720 mμ werden offenbar die in den Blättern noch vorhandenen Bios-Reserven durch das Licht zerstört, während im Bereich 500 bis 600 mμ der Wuchsstoffspiegel gegenüber der im Dunkeln gehaltenen Kontrolle unverändert bleibt.

Zum Vergleich dieser Ergebnisse habe ich in Fig. 2 die gleichzeitig gewonnenen Werte für die Anzahl der neugebildeten Adventivwurzeln eingetragen. Der Kurvenverlauf für diese Größe entspricht völlig der der früheren Mitteilung[2]), indem er wiederum deutlich eine maximale Förderung dieses Regenerationsprozesses bei 650 mμ und eine schwächere bei 400 mμ zeigt, daneben die Hemmung der Adventivwurzelbildung bei 450 mμ.

Wenn wir nun früher[2]) annahmen, daß die Adventivwurzelbildung durch die im Chlorophyll a absorbierten Strahlen (650, 400 mμ) gefördert und durch die im α-Karotin absorbierten Strahlen (450 mμ) gehemmt wird, so müssen wir für die Synthese der Bios-Wuchsstoffe die umgekehrte Forderung stellen und annehmen, daß das α-Karotin die Neubildung dieser Wuchsstoffe fördert, die im Chlorophyll absorbierten Strahlen dagegen die in den Blättern noch vorhandenen Plasmawuchsstoffe zerstören. Dieses Ergebnis scheint mir von besonderer Bedeutung für die Aufzucht von Pflanzen bei künstlicher Beleuchtung zu sein[4]).

Institut für Botanik der Technischen Hochschule Hannover.

U. Ruge.

Eingegangen am 24. Februar 1953.

[1]) Söding, H.: Die Wuchsstofflehre. Stuttgart 1952.
[2]) Ruge, U.: Ber. dtsch. bot. Ges. **65**, 338 (1952).
[3]) Ruge, U.: Übungen zur Wachstums- und Entwicklungsphysiologie der Pflanze. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.
[4]) Ruge, U.: Z. Bot. **1953**.

Über neue Inhaltsstoffe von Crataegus oxyacantha.

1. Über das Vorkommen von Sorbit.

Bei Untersuchungen über die Inhaltsstoffe der Beeren von Crataegus oxyacantha erhielten wir nach dem Vergären der Zucker und Konzentrieren der Lösung einen Sirup, der nach dem Auflösen in Methanol und Zusatz von Diäthyläther nicht zur Kristallisation zu bringen war. Durch tagelanges Stehenlassen der Methanollösung im Eisschrank schieden sich jedoch Kristalle ab. Ebenso konnte durch Acetylierung des Sirups ein kristallisierter Körper erhalten werden. Die Substanz wurde als d-Sorbit identifiziert, und zwar durch ihr Acetat, F. 98 bis 99°, der Mischschmelzpunkt mit dem Hexaacetat aus d-Sorbit zeigte keine Depression. Das Hexaacetat des Sorbits konnte durch 5%ige Schwefelsäure leicht verseift werden. Ferner konnte die Identität durch die Di-Benzalverbindung (F. 163°) sichergestellt werden. d-Sorbit ist zwar schon in anderen Rosaceen aufgefunden worden, sein Vorkommen in Crataegus oxyacantha aber bisher von den zahlreichen Bearbeitern der Pflanze noch nie nachgewiesen worden, trotzdem die Verbindung einen hauptsächlichen Inhaltsstoff darstellt.

Richard Neu.

2. Über die Isolierung von Hyperosid.

Auf das Vorkommen von Flavonsubstanzen im Weißdorn wurde in der Crataegus-Literatur gelegentlich hingewiesen, jedoch wurden diese Flavone bisher weder isoliert noch in ihrer Konstitution aufgeklärt.

Es gelang uns nun, aus Blüten, Blättern und Früchten von Crataegus oxyacantha neben drei weiteren kristallisierten Flavonen, über die ebenfalls später berichtet werden soll, Hyperosid zu isolieren und als solches zu identifizieren.

Die gefundene Substanz kristallisiert in gelben Nadeln, zeigt einen Schmelzpunkt von 236°, bildet ein Acetylprodukt, spaltet sich bei der Hydrolyse in je ein Mol Quercetin und d-Galaktose, wobei ersteres durch Acetyl-, Benzoyl- und Bromprodukt und Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden, aus Quercetin hergestellten Derivaten, letztere durch Überführung in Schleimsäure und Mischschmelzpunkt derselben identifiziert werden konnte. Ferner wurden das gefundene Flavonol-Glykosid sowie seine Spaltprodukte durch papierchromatographische Vergleiche mit den entsprechenden authentischen Substanzen und durch UV-Absorptionskurven charakterisiert und schließlich aus Hypericum perforatum Hyperin[1]) bzw. Hyperosid[2]) isoliert und durch Papierchromatographie und Mischschmelzpunkt mit unserer Substanz verglichen. Dadurch konnte das von uns erstmalig aus Crataegus isolierte Flavonol-Glykosid eindeutig als Quercetin-3-d-Galaktosid identifiziert werden. Es unterscheidet sich von den sehr häufig in Pflanzen vorkommenden Quercetin-Derivaten durch seinen allgemein als Flavon-Glykosidbaustein sehr seltenen Zuckeranteil Galaktose, auch ist es bisher nur in ganz wenigen Pflanzen gefunden worden, z. B. in Hypericum perforatum[1]) und Birkenblättern[3]).

Die ausführliche Mitteilung mit den chemischen Daten erfolgt demnächst.

Ursula Fiedler.

Beide Arbeiten aus dem Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe, Karlsruhe.

Eingegangen am 14. März 1953.

[1]) Jerzmanowska, Z.: Wiadomości farmac. **64**, 527 (1937).
[2]) Casparis, P., P. Sprecher u. H. J. Müller: Pharmac. Acta Helvetia **21**, 341 (1946).

Eucoccidium dinophili n.g.n.sp. und das System der Coccidien.

In der Leibeshöhle des Archianneliden[1]) *Dinophilus gyrociliatus* SCHMIDT wurde ein Coccid gefunden, dessen Entwicklungsgang inzwischen vollständig aufgeklärt werden konnte. Es wurde als *Eucoccidium dinophili* n.g.n.sp. bezeichnet. Da sich der Wirtsorganismus leicht kultivieren läßt, konnten künstliche Infektionen mit den Sporocysten vorgenommen werden, die in allen Fällen positiv verliefen.

Die Sporocysten werden mit der Nahrung aufgenommen und platzen im Darm des Wirtes auf. Sie enthalten normalerweise sechs Sporozoiten. Diese dringen durch die Darmwand in die Leibeshöhle, wo sie unmittelbar zu den Geschlechtsformen heranwachsen. *Eine Schizogonie fehlt.* Die ganze Entwicklung verläuft *extrazellulär.* Die geschlechtliche Fortpflanzung entspricht der der Eimerideen. Ein Teil der Sporozoiten wächst zu großen, monocystisartigen Makrogamonten heran, ein anderer Teil bildet Mikrogamonten. Während die Makrogamonten unmittelbar zu Makrogameten werden, liefern die Mikrogamonten durch multiple Teilung etwa 12 bis 32 Mikrogameten. Diese sind rund, abgeflacht und besitzen auf

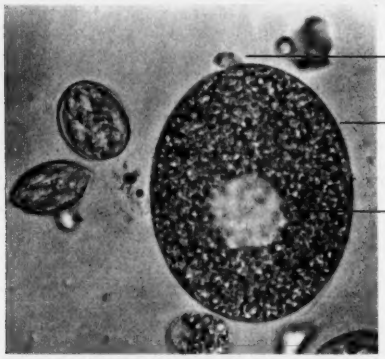


Fig. 1. *Eucoccidium dinophili.* Befruchtung im Leben. *Ma* Makrogamet; *Mi* Mikrogamet; *N* Kern des Makrogameten. Links zwei reife, unten eine unreife Sporocyste. Vergrößerung etwa 1000mal.

der Unterseite zwei ungleich lange Geißeln. Nach der Befruchtung umgeben sich die Makrogameten mit einer Befruchtungsmembran und werden damit zu Oocysten. Die Sporogonie beginnt mit der Reduktionsteilung. Je nach der Größe der Oocysten wird eine verschiedene Anzahl von Sporocysten gebildet. Meistens platzen die Oocysten schon in der Leibeshöhle des Wirtes. Bei starker Infektion gehen die Würmer an der Infektion zugrunde.

Infolge der Durchsichtigkeit des Wirtstieres läßt sich die ganze Entwicklung im Leben verfolgen. Fig. 1 zeigt die Befruchtung bei einem aus der Leibeshöhle herausgequetschten Makrogameten und gibt einen Begriff von der ausgeprägten Oogamie. Versuche ergaben, daß die Geschlechtsbestimmung haplophänotypisch ist.

Das Fehlen der Schizogonie und die extrazelluläre Entwicklung bei *Eucoccidium dinophili* machen eine *Revision des Coccidiensystems* notwendig. Es wird vorgeschlagen, die Coccidien in *Eucoccidien* (ohne Schizogonie, extrazellulär) und *Schizococcidien* (mit Schizogonie, intrazellulär) einzuteilen. In dieser Beziehung entsprechen die Eucoccidien den Eugregarinen, die Schizococcidien (Eimerideen, Hämosporidier, Adeleiden) den Schizogregarinen.

Verschiedene Autoren haben Coccidien beschrieben, bei welchen sie keine Schizogonie feststellen konnten. Meistens wurde angenommen, daß ein Wirtswechsel vorliege und daß der Wirt, in welchem die Schizogonie erfolgt, bisher noch nicht bekannt sei. Die Entwicklung von *Eucoccidium dinophili* legt aber die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen Formen (*Myriospora, Angeiocystis*) wenigstens zum Teil um „Eucoccidien" handelt, denen in Wirklichkeit eine Schizogonie fehlt.

Max Planck-Institut für Biologie, Abt. M. Hartmann, Tübingen, Haußerstraße 43.

KARL G. GRELL.

Eingegangen am 24. Januar 1953.

[1]) Annelida, Gliederwürmer.

Variationsstudien nach anthropologischer Methode an der Handschrift.

Man kann Handschriften als anthropomorphologische Gebilde betrachten und nach den gleichen Methoden behandeln, wie wir sie bei Leibesformen anwenden: Merkmalsstatistik, Mittelwertsvergleich, Berechnung durchschnittlicher Abweichungen (e oder σ) und Korrelationen. Die Variation der Handschrift interessiert wegen der weitverbreiteten, aber noch ungeprüften Frage einer schrittweisen Differenzierung der Persönlichkeit aus einer undifferenzierten kindlichen Form. Leiblich sind, wie sich gezeigt hat, Kinder und einfache Leute ebenso verschieden wie Erwachsene und Hochgebildete. Wir haben 14 verschiedene Merkmale an je 10 Schriften von Kindern, Landmägden, Landarbeitern, Landwirten, Industriearbeitern, Arbeitsfrauen, Angestellten männlichen und weiblichen Geschlechtes, Abiturientinnen, Richtern, Alpinisten, (expressionistischen) Lyrikern und Prosaisten geprüft, darunter auch 4 methodisch besonders klare Maßmerkmale. Berechnet man die individuelle Variabilität in den verschiedenen Gruppen an den Maßmerkmalen als Spannung zwischen Minimal- und Maximalwert in Prozent des Mittelwertes, so ergeben sich unter anderen folgende Gesamtdurchschnitte:

Kinder	Landmägde	Richter	Arbeiter	Lyriker	Prosaisten
65%	62%	85%	91%	149%	153%

Die Kinder stehen an der unteren Grenze, haben dies aber mit wenig differenzierten Erwachsenengruppen gemeinsam, unterscheiden sich also nicht durchschlagend von den Erwachsenen! Unter den Erwachsenen haben die Städter erheblich höhere Werte, aber die Akademiker (Richter) nicht sicher höhere als die Industriearbeiter! Die expressionistischen Schriftsteller ergeben eine nochmals ungleich größere Spannung zwischen Maximum und Minimum, wieweit durch Affektation oder durch echte Steigerung und Differenzierung des Ausdrucksbedürfnisses, bleibe dahingestellt. Die nicht meßbaren Merkmale beurteilen wir auf individuelle Variabilität, indem wir die Häufigkeit entschiedener und sehr starker Abweichung von „mittel" auszählen. Wir kommen im Gesamtdurchschnitt bei den Kindern auf 34%, bei den Landmägden nur auf 27%, bei den Richtern auf 40%, bei den Arbeitern auf 41%, bei den Prosaisten auf 54%. Die Ergebnisse sind mit jenen für die Maßmerkmale sehr ähnlich, was gleichzeitig eine gute Zuverlässigkeitsprüfung für die auf Intuition angewiesenen Feststellungen ist. Nochmals führt es zum gleichen Ergebnis, wenn man einen bestimmten Testbuchstaben (wir wählten das „g") im Paarvergleich zur gleichen Gruppe gehöriger Schriften (je 30 Vergleiche) als sehr ähnlich bis sehr unähnlich einschätzt. Am ähnlichsten sind wieder die Kinder (Benotungsdurchschnitt 3,0), am unähnlichsten die Lyriker (2,0), die Landmägde schließen mit 2,8 den Kindern enge an, Akademiker haben etwa 2,4, Arbeiter 2,7. Es ist ganz erstaunlich, wie differenziert die Schrift, wenn man sie nur richtig studiert, schon bei Kindern und schon bei geistig wenig entfalteten Erwachsenen ist. Das gilt, obwohl Kinderschriften irgendwie „alle gleich" aussehen. Die linkisch-parataktische Schreibweise ist den Kindern als Altersstufenmerkmal gemeinsam und ist so eindrucksvoll, daß alle Einzelverschiedenheiten dadurch im Gesamteindruck überdeckt werden. Schreibungewandte Erwachsene schreiben auch linkisch, aber doch nicht additiv-parataktisch, sondern immerhin in Buchstaben- und Wortganzheiten. Endlich haben wir die Gesamtähnlichkeit der Schriften im Paarvergleich beurteilt. Mehrere hierfür eingesetzte Beobachter kamen zu Ergebnissen, die untereinander und mit den angegebenen merkmalsanalytischen Ergebnissen erstaunlich gut übereinstimmten: wieder ein Beweis für überraschende Aussagezuverlässigkeit einigermaßen geführter und gleichmäßiger intuitiver Urteile.

Eigenartige Schrift ist heute Mode. Vergleichen wir Unterschriften um 1800 und 1900, dann ergibt sich:

	1800	1900
Größte Höhe der Unterschrift .	14,3 (7—25 mm)	17,2 (8—25 mm)
Durchschnittsbreite der Buchstaben . .	4,4 (2,3—5,0 mm)	5,3 (2,3—8,2 mm)
Ober-:Unterlängen . .	66% (40—100%)	72% (58—133%)

Die Variabilität hat historisch etwas zugenommen, in der Hauptsache bestand sie aber schon 1800.

Die Mittelwerte der einzelnen Gruppen, die wir untersucht haben, sind sehr viel weniger verschieden als die Indi-

vidualwerte innerhalb der einzelnen Gruppen. (Im Gesamtdurchschnitt der Maße z. B. betragen die Gruppenmittelunterschiede nur 26%, die Individualunterschiede 91% des Gesamtmittels.) So liegen die Verhältnisse in der Regel auch in der anthropologischen Rassenkunde, die Individualdifferenzierung übertrifft meist auch leiblich die Rassendifferenzierung. Größenordnungsmäßig entspricht die Variabilität der Schriftmaße etwa der Variabilität gleich großer Körpermaße. Im Gegensatz zu den Körpermaßen sind aber Schriftmerkmale in ihrer Variationskurve oft erheblich schief, die Unterschreitung des Durchschnittswertes ist offenbar nicht gleich leicht oder schwer möglich wie die Überschreitung („aufgefächerte" und „zusammengepreßte" Variation). Korrelationszusammenhänge zwischen unseren Schriftmerkmalen und den Körperbaumerkmalen der gleichen Personen haben wir bis nun vergeblich gesucht, hingegen erstaunliche Erblichkeit der Schriftmerkmale gefunden, worüber nach Vermehrung des Materials berichtet werden wird.

Gerichtsanthropologisches Laboratorium Hamburg.

Eingegangen am 9. März 1953. FRIEDRICH KEITER.

Beitrag zur Frage der Beeinflussung der Cancerogenese durch das Nervensystem.

Den nachfolgend kurz beschriebenen Versuchen lag die Fragestellung zugrunde, ob für den Initialvorgang, der die Geschwulstbildung einleitet [Tumorkeimanlagenbildung[1]), „Initiating process"[2])], die Mitwirkung der zentralnervösen Versorgung des betreffenden Gewebes wesentlich ist. Die Versuche wurden an der Rückenhaut der Maus mit dem cancerogenen Kohlenwasserstoff 9,10-Dimethyl-1,2-Benzanthrazen durchgeführt. Die Unterbrechung der nervösen Versorgung des mit der cancerogenen Substanz behandelten Hautfeldes erfolgte dadurch, daß das betreffende Hautfeld in seiner ganzen Dicke *vor* der Cancerogenbehandlung in Form eines etwa 4 cm² großen Rechteckes herausgeschnitten und ins gleiche Wundbett nach einer Drehung um 180° erneut implantiert wurde[3]). Morphologische Untersuchungen der Nervenelemente des Transplantates mittels der vitalen Methylenblaufärbung ergaben, daß die zuführenden segmentalen, markhaltigen Nervenfasern am 3. Tag nach der Transplantation morphologische Degenerationszeichen (verminderte Färbbarkeit, scholliger Zerfall der Fasern usw.) zeigen und zwischen dem 6. und 45. Tag färberisch überhaupt nicht mehr nachweisbar sind. Frühestens um den 45. Tag setzt eine sehr unvollkommene Anfärbbarkeit dieser Nervenfasern im Transplantat wieder ein.

Auf Grund dieser morphologischen Untersuchungen sehen wir uns berechtigt, anzunehmen, daß das Transplantat vom Zeitpunkt der Transplantation bis zum 45. Tag nach der Transplantation von jeglicher zentralnervösen Versorgung (Gehirn, Rückenmark, vegetative Ganglien) abgeschnitten ist. Die zeitlich scharf begrenzte Behandlung mit dem cancerogenen Kohlenwasserstoff erfolgte so, daß die Cancerogenwirkung innerhalb dieses Zeitraumes im Transplantat stattfand. In der ersten Serie erfolgte die Applikation des cancerogenen Kohlenwasserstoffs in Form von 10 Tropfungen mit 0,01%iger Lösung in Aceton, zwischen dem 20. und 40. Tag nach der Transplantation. Zur Realisierung der durch das Cancerogen erzeugten Tumorkeimanlagen wurde das gleiche Hautfeld anschließend mit Crotonöl (5%ige Lösung in Paraffinöl) nachgetropft. Im Laufe von 8 Monaten gelangten pro Tier durchschnittlich 0,5 Tumoren auf dem Transplantat zur Ausbildung, darunter 3 Carcinome unter 11 überlebenden Tieren.

In einer zweiten Serie wurde die Tropfung mit der gleichen Konzentration zwischen dem 20. und 30. Tag nach der Transplantation vorgenommen. Es entwickelten sich im Verlauf der nachfolgenden Crotonölbehandlung durchschnittlich 1,2 Geschwülste pro Tier auf dem Transplantat (5 überlebende Tiere). Carcinome waren nicht zu verzeichnen.

In einer dritten Serie wurde das Cancerogen in Form einer 1%igen Paraffinöl-Lösung dreimal, und zwar am 10., 12. und 14. Tag nach der Transplantation auf das Transplantat aufgetropft. Im Verlauf der nachfolgenden Crotonölbehandlung entwickelte sich durchschnittlich eine Geschwulst pro Tier auf dem Transplantat (14 Mäuse), darunter zwei Carcinome im 8. bzw. 10. Monat unter 7 bis zu diesem Zeitpunkt noch überlebenden Tieren.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß sowohl gutartige als auch bösartige Geschwülste in der Haut entstehen, wenn das auslösende Cancerogen in scharfer zeitlicher Begrenzung in jenem Zeitraum appliziert wurde, in welchem infolge der vorausgegangenen Nervendurchtrennung jede zentralnervöse Gewebsversorgung ausgeschaltet war. Es ergibt sich daraus der Schluß, daß derjenige Initialvorgang, der die Geschwulstbildung einleitet (Bildung einer Tumorkeimanlage), zumindest bei der Wirkung cancerogener Kohlenwasserstoffe auch ohne Mitwirkung der zentralnervösen Versorgung zustande kommt.

Über die Beteiligung lokaler autonomer Nervenelemente an der Entstehung einer initialen Tumorkeimanlage, desgleichen über die Bedeutung nervöser Elemente für die Realisierung einer Tumorkeimanlage kann auf Grund dieser Untersuchungen vorerst noch nichts ausgesagt werden, wenngleich wir — auch im Hinblick auf andere Befunde — der Anschauung einer direkten Wirkung der cancerogenen Substanz auf die Zelle, speziell in bezug auf die Tumorkeimanlagenbildung, den Vorzug geben.

Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70, Abteilung für biologische Krebsforschung und Abteilung für Pharmakologie. A. GRAFFI und P. SCHÄFER.

Eingegangen am 23. Februar 1953.

[1]) GRAFFI, A.: Z. inn. Med. **19**, 882 (1952). — Arch. Geschwulstforsch. **1**, 61 (1949). — Wiss. Annalen **2**, 27 (1953).

[2]) BERENBLUM, J., u. P. SHUBIK: Brit. J. Canc. **1**, 379, 383 (1947), **3**, 109 (1949).

[3]) SCHÄFER, P.: Dtsch. Gesundheitswesen **7**, 490 (1952). — KIRCHHEIM, J. H., u. P. SCHÄFER: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **215**, 256 (1952).

Ein Kunstgriff zur episkopischen Projektion des schlagenden tierischen Herzens.

Zu den eindrucksvollsten, lehrreichsten und dabei einfachsten Versuchen der tierischen Physiologie gehören der Nachweis des Erregungsablaufes im freigelegten schlagenden Froschherzen mittels der sog. STANNIUSschen Ligaturen und einige ähnliche grundlegende herzphysiologische Experimente an dem gleichen Objekt. In der Vorlesung kann man diese Dinge mit Hilfe einer optischen Bank in stark vergrößernder Schattenprojektion vorführen. Dies Verfahren hat den Nachteil, daß dabei das Herz nicht in seiner natürlichen Lage belassen werden kann und daß daher die anatomischen Verhältnisse bei weitem nicht so gut zu übersehen sind wie bei der direkten Betrachtung des Präparates. Es erscheint naheliegend, die Versuche in episkopischer Projektion zu demonstrieren. Dabei erlebt man jedoch die Enttäuschung, daß selbst bei Benützung der modernsten, mit einer Beleuchtungsanlage von 4000 W arbeitenden Geräte das Projektionsbild verhältnismäßig dunkel und vor allem wenig kontrastreich erscheint. Das Herz, die großen Gefäße und ihre Umgebung weisen wegen ihrer natürlichen roten Farbe nicht die für eine gute episkopische Projektion erforderlichen starken Unterschiede im Reflexionsvermögen der verschiedenen Partien auf.

Diesem Übelstand kann durch einen einfachen Kunstgriff leicht abgeholfen werden: man braucht nur mittels eines feinen Haarpinsels etwas Aluminiumpulver auf das Herz und die von ihm ausgehenden großen Gefäße aufzutragen. Das auf diese Weise verspiegelte, stark metallisch glänzende Organ hebt sich jetzt bei der episkopischen Projektion wunderbar deutlich von der roten Umgebung ab und läßt alle Einzelheiten seiner Tätigkeit auf das schönste erkennen. Am hochgeklappten Herzen kann nach Verspiegelung der Rückseite auch die Tätigkeit des Venensinus vorzüglich beobachtet werden. Die Vorführung der eingangs erwähnten klassischen herzphysiologischen Versuche läßt nach dieser Methode an Deutlichkeit kaum noch etwas zu wünschen übrig.

Physiologisches Institut der Universität Würzburg.

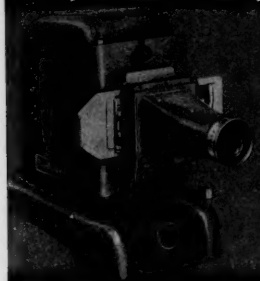
Eingegangen am 19. März 1953. EDGAR WÖHLISCH.

Berichtigung

zu der Kurzen Originalmitteilung „Über einen neuartigen Effekt im Absorptionsspektrum des Pikrat-Ions". Von G. BRIEGLEB und G. ANGERER [Naturwiss. **40**, 107 (1953)]: Bei Fig. 2 muß es heißen: $c = 5{,}39 \cdot 10^{-6}$ statt $c = 5{,}39 \cdot 10^{-4}$.

Verantwortlich für den Textteil: Prof. Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg.

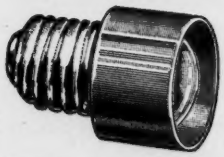
Neo-Diafant V



HOCHLEISTUNGS-KLEINBILDWERFER
MIT
ASPHÄRISCHEM KONDENSOR
FÜR DIAS 5×5 (24×36)
BILDBAND- u. MIKRO-PROJEKTION

ED. LIESEGANG
DÜSSELDORF

CdS-Kristallzellen



Die neue hochempfindliche Widerstandszelle für Strahlungsmessungen im sichtbaren, UV- u. Röntgengebiet für α-, β- u. γ-Strahlen

Verlangen Sie unsere Liste 1/K

DR. B. LANGE
Berlin-Zehlendorf · Hermannstraße 14—18
Telefon Nr. 84 81 22 · Telegr.-Adr.: Photozelle

Analysen- und Mikrowaagen
in modernster Ausführung
KAISER & SIEVERS
Hamburg-Gr. Flottbek · Wichmannstr. 4

Soeben erschien:

Künstliche radioaktive Isotope

in Physiologie, Diagnostik und Therapie

Mit 294 Abbildungen. XVI, 842 Seiten. 1953. Ganzleinen DM 136.—

I. Teil

Allgemeine, physikalische, chemische und biologische Grundlagen

Nachweis radioaktiver Isotope. Von K. Schmeiser-Heidelberg. Autoradiographie. Von K. Schmeiser-Heidelberg. — Aufarbeitung biologischer Gewebe und Flüssigkeiten zum Zwecke des Nachweises radioaktiver Isotope. Von K. Starke-Vancouver/Canada. — Allgemeine und chemische Grundlagen für das Arbeiten mit radioaktiven Isotopen. Von M. Ebert-London. — Laboratoriumseinrichtungen, Arbeitsmethoden, Strahlenschutzmaßnahmen. Von O. Hug und H. Muth-Frankfurt a. M. — The Biological Effects of Radiation. By L. F. Lamerton-London. — Toleranzdosen. Von G. Schubert und G. Höhne-Hamburg-Eppendorf.

II. Teil

Radioisotope für Spurenuntersuchungen in Physiologie, Pharmakologie und Diagnostik

Die Erforschung des Stoffwechsels unter Verwendung von Substanzen mit isotopem Kohlenstoff und Stickstoff. Von K. Lang-Mainz. — Phosphorus. By J. D. Abbatt-London. — Schwefel. Von Th. Bersin-St. Gallen. — Natrium und Kalium. Von W. Hunzinger-Basel und P. G. Waser-Zürich. — Calcium und Strontium. Von H. D. Cremer und W. Herr-Mainz. — Jod. Von H. W. Bansi-Hamburg. — Chlor, Brom, Fluor. Von H. P. Wolff-Marburg. — Eisenstoffwechsel. Von A. Vannotti-Lausanne. Kobalt. Von H. Schwiegk und N. Lang-Marburg. — Kupfer, Silber, Gold, Beryllium, Zink, Quecksilber, Gallium, Yttrium, Hafnium, Selen, Tellur, Blei, Arsen, Antimon, Molybdän, Mangan. Von H. P. Wolff-Marburg. — Kreislaufdiagnostik mit Hilfe radioaktiver Isotope. Von P. G. Waser-Zürich. — Tumordiagnostik. Von J. H. Müller-Zürich. — Applications of Radioactive Tracer Substances in Pharmacology. By F. E. Kelsey, R. W. Manthei and E. M. K. Geiling-Chicago. — Radioaktive Isotope in der Endokrinologie. Von H. Schwiegk und N. Lang-Marburg.

III. Teil

Therapie mit radioaktiven Isotopen

Die lokalisierte Applikation künstlich radioaktiver Isotope. Von J. Becker und K. E. Scheer-Heidelberg. — Blutkrankheiten. Von L. Heilmeyer und F. Odenthal-Freiburg i. Br. — Interne Tumortherapie mit künstlich radioaktiven Isotopen. Von J. H. Müller-Zürich. — Schilddrüsen-Carcinom und Radiojod. Von F. Linder-Berlin und F. Ruf-Freiburg i. Br. — Die Behandlung der Hyperthyreosen mit Radiojod. Von H. Oeser, H. Billion und H. G. Mehl-Berlin.

Redigiert von H. Schwiegk.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Handbuch der analytischen Chemie

Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten. Herausgegeben von **W. Fresenius,** Wiesbaden und **G. Jander,** Berlin.

Bisher vorliegende Bände:

Zweiter Teil: Qualitative Nachweisverfahren

Band Ia: Elemente der ersten Hauptgruppe
Wasserstoff. Von Horst Schilling, Greifswald. **Lithium.** Von Dr. Hans Spandau, Greifswald. **Natrium.** Von Dr. Hans Spandau, Greifswald. **Kalium.** Von Dr. Hans Spandau, Greifswald. **Ammonium.** Von Prof. Oldřich Tomíček, Prag und Dr. Hans Spandau, Greifswald. **Rubidium.** Von Dr. Hans Spandau, Greifswald. **Caesium.** Von Dr. Hans Spandau, Greifswald. Mit 80 Abbildungen. XII, 222 Seiten. 1944. DM 30.—; geb. DM 33.—

Band III: Elemente der dritten Gruppe
Bor. Von Prof. Dr. Gustav Jantsch, Graz. **Aluminium.** Von Prof. Dr. Gustav Jantsch, Graz. **Gallium.** Von Dozent Dr. Friedrich Weibke †, Stuttgart. **Indium.** Von Dozent Dr. Friedrich Weibke †, Stuttgart. **Thallium.** Von Dr. Horstmar Hecht, Greifswald. **Scandium, Yttrium und die Elemente der seltenen Erden (Lanthan bis Cassiopeium).** Von Prof. Dr. Gustav Jantsch, Graz. **Actinium.** Von Prof. Dr. Gustav Jantsch, Graz. Mit 13 Abbildungen und 1 Tafel. XII, 196 Seiten. 1944. DM 27.—

Band VI: Elemente der sechsten Gruppe
Sauerstoff. Von Prof. Dr. Oldřich Tomíček, Prag. **Schwefel.** Von Prof. Dr. Oldřich Tomíček, Prag. **Selen.** Von Prof. Dr. Oldřich Tomíček, Prag. **Tellur.** Von Prof. Dr. Oldřich Tomíček, Prag. **Chrom.** Von Prof. Dr. Otto Schmitz-Dumont, Bonn. **Molybdän.** Von Prof. Dr. Otto Schmitz-Dumont, Bonn. **Wolfram.** Von Prof. Dr. Mark v. Stackelberg, Bonn. **Uran.** Von Prof. Dr. Mark v. Stackelberg, Bonn. Mit 61 Abbildungen. XII, 267 Seiten. 1948. DM 39.—

Band VII: Elemente der siebenten Gruppe
Fluor. Von Prof. Dr. Franz Fehér, Köln. **Chlor.** Von Prof. Dr. Franz Fehér, Köln. **Brom.** Von Prof. Dr. Franz Fehér, Köln. **Jod.** Von Prof. Dr. Franz Fehér, Köln. **Nachweis von organisch gebundenem Chlor, Brom und Jod.** Von Prof. Dr. Franz Fehér, Köln. **Mangan.** Von Dozent Dr. Horstmar Hecht, Berlin. **Technetium.** Von Dr. Wilfried Herr, Mainz. **Rhenium.** Von Priv.-Doz. Dr. Armin Schneider, Göttingen. Mit 51 Abbildungen. XIV, 233 Seiten. 1953. DM 39.60

Band VIII bβ: Elemente der achten Nebengruppe
II. Platinmetalle: **Platin. Palladium. Rhodium. Iridium. Ruthenium. Osmium.** Von Dipl.-Ing. Georg Bauer, Hanau. Anhang: **Spektrochemische Analysenmethoden.** Von Direktor Dr. K. Ruthardt, Hanau. Mit 9 Abbildungen. XIV, 251 Seiten. 1951. DM 45.—

Dritter Teil: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden

Band Ia: Elemente der ersten Hauptgruppe
Lithium. Von Dr. Franz Busch, Merkers. **Natrium.** Von Dr. Ludwig Fresenius † und Dr. Erna Brennecke, Wiesbaden. **Kalium.** Von Dr. Ludwig Fresenius †, Prof. Dr. Remigius Fresenius und Dr. Erna Brennecke, Wiesbaden. **Ammonium.** Von Dr. Erna Brennecke, Wiesbaden. **Rubidium und Caesium.** Von Dr. Franz Busch, Merkers. Mit 31 Abbildungen. XV, 404 Seiten. 1940. DM 51.—

Band IIa: Elemente der zweiten Hauptgruppe
Beryllium. Von Dr. K. E. Stumpf, Greifswald. **Magnesium.** Von Dr. Franz Busch, Merkers, Dr. G. Siebel, Bitterfeld, Dr. Carl Tanne, Hamburg-Altona und Dr. Benno Wandrowsky, Berlin. **Calcium.** Von Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen. Anhang: Die Bestimmung des Calciums im biologischen Material. Von Dozent Dr. Dr. K. Lang, Berlin. **Strontium.** Von Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen. **Barium.** Von Dr. F. Strassmann und Dr. M. Strassmann-Heckter, Berlin-Dahlem. **Radium und Isotope.** Von Dozent Dr. Otto Erbacher, Berlin-Dahlem. Mit 13 Abbildungen. XI, 446 Seiten. 1940. DM 57.—

Band IIb: Elemente der zweiten Nebengruppe
Zink. Von Prof. Dr. Herbert Funk, München. **Cadmium.** Von Prof. Dr. Herbert Funk, München. **Quecksilber.** Von Oberregierungsrat Dr. phil. habil. Erich Pohland, Berlin und Dr. Margarete Lehl-Thalinger, Berlin. Mit 46 Abbildungen. XI, 587 Seiten. 1945. DM 70.—; geb. DM 72.50

Band III: Elemente der dritten Gruppe
Bor. Von Prof. Dr. E. Wiberg, München. **Aluminium.** Von Dr. phil. habil. H. Fischer, Berlin, Dr. A. von Unruh, Berlin und Dr. F. Kurz, Berlin. **Gallium.** Von Prof. Dr. G. Rienäcker, Göttingen. **Indium.** Von Prof. Dr. G. Rienäcker, Göttingen. **Thallium.** Von Prof. Dr. G. Rienäcker, Göttingen. Anhang: Spezielle Methoden zur Bestimmung des Thalliums in Handelspräparaten und in biologischem Material. Von Prof. Dr. Dr. K. Lang, Berlin. **Scandium, Yttrium und die Elemente der seltenen Erden (Lanthan bis Cassiopeium).** Von Prof. Dr. A. Bruckl, Wien. **Röntgenspektralanalyse.** Von Dozent Dr. phil. habil. A. Faessler, Halle a. d. Saale. **Actinium und Mesothor 2.** Von Prof. Dr. O. Erbacher, Berlin. Mit 37 Abbildungen. XI, 852 Seiten. 1942. Vergriffen. Zweite Auflage in Vorbereitung.

Band IVb: Elemente der vierten Nebengruppe
Titan. Von Dr. A. Claassen, Chef-Chemiker am Forschungslaboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande. **Zirkon und Hafnium.** Von Dr. A. Claassen, Chef-Chemiker am Forschungslaboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande. **Thorium.** Von Dr. B. Jüstel † und Prof. Dr. H. Bode, Hamburg. Mit 25 Abbildungen. XVI, 524 Seiten. 1950. DM 78.—

Band Vaγ: Elemente der fünften Hauptgruppe
Arsen. Von Dr. Edith Karl-Kroupa, Bad Aussee. **Antimon.** Von Prof. Dr. R. Klement, München. **Wismut.** Von Prof. Dr. R. Klement, München. Mit 45 Abbildungen. XVI, 711 Seiten. 1951. DM 108.—

Band VIaα: Elemente der sechsten Hauptgruppe
Sauerstoff. Von Prof. Dr. O. Liebknecht †, Berlin, Prof. Dr. F. Tödt, Berlin, und Dr. S. Kahan, Berlin. **Ozon.** Von Prof. Dr. O. Liebknecht †, Berlin und Dr. W. Katz, Berlin. **Wasserstoffperoxyd einschließlich anorganischer und organischer Perverbindungen (ohne Blei).** Von Prof. Dr. O. Liebknecht †, Berlin, und Dr. W. Katz, Berlin. Mit 133 Abbildungen. XIII, 342 Seiten. 1953. DM 66.—

Band VIIaα: Elemente der siebenten Hauptgruppe
I. Wasserstoff. Von Prof. Dr. F. Hein, Jena und Dr. G. Bähr, Jena. **Die quantitative Bestimmung des Wassers.** Von Prof. Dr. F. Hein, Jena und Dr. G. Bähr, Jena. **Fluor.** Von Prof. R. Klement, München. Mit 86 Abbildungen. XIII, 245 Seiten. 1950. DM 38.—

Band VIIIa: Elemente der achten Hauptgruppe
Edelgase: **Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon.** Von Dr.-Ing. H. Kahle, Höllriegelskreuth bei München. **Radon und Isotope.** Von Prof. Dr. Berta Karlik, Wien. Mit 53 Abbildungen. XII, 120 Seiten. 1949. DM 19.60

Weitere Bände in Vorbereitung.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.

2